



Escola d'Enginyeria de Terrassa

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

Aplicació de la tècnica d'extracció Likens-Nickerson (SDE) a productes naturals: poma Fuji i poma Golden.

RESUM

El mètode de Likens-Nickerson és una tècnica utilitzada per extreure components orgànics volàtils, normalment en el món de les aromes i de les fragàncies. En aquest cas, s'extreuen els components orgànics volàtils de dues pomes diferents: la poma Fuji i la poma Golden.

Posteriorment s'identifiquen el màxim possible de components presents en cadascuna de les pomes mitjançant cromatografia de gasos i espectrometria de masses. I es realitza un estudi quantitatiu de les concentracions relatives de cadascun.

El llindar de percepció d'olor és la concentració mínima del component en qüestió necessària per a poder notar-lo a través de l'olfacte en unes condicions determinades. Així doncs, també es caracteritza quins són els components que olorem primer en cadascuna de les pomes.

ABSTRACT

Likens-Nickerson method is a technique used to extract volatile organic compounds, usually in the world of flavors and fragrances. In this study, volatile organic compounds are extracted from two different apples: Fuji and Golden apple.

Lately, the maximum possible of volatile compounds were identified by a system of gas chromatography and mass spectrometry. A quantitative study was carried out taking into account their relative concentration.

The odor threshold is defined as the minimum concentration needed to smell the compound in defined conditions. Then, if the odor threshold is related with the compounds concentration it is possible to know which compounds are first smelled from each apple.

AGRAÏMENTS

Dono les gràcies primer de tot al meu tutor Josep Maria Guadayol per la seva dedicació en aquest projecte i per tots els consells i explicacions rebudes durant aquest període.

També a la meua companya Yara que ha estat treballant amb el codony, pel flux d'informació intercanviat en ambdues direccions.

Finalment, li agreixo al meu futur marit per la paciència que ha tingut amb mi en els moments de nervis.

Índex

Aplicació de la tècnica d'extracció Likens-Nickerson (SDE) a productes naturals: poma Fuji i poma Golden.....	1
RESUM.....	2
ABSTRACT.....	2
AGRAÏMENTS.....	3
Llista detaules.....	8
1. OBJECTIUS	10
2. ESPÈCIE SELECCIONADA	10
2.1 Subfamília Maloideae:.....	13
2.1.1 Cydonia oblonga:.....	13
2.2.2 Malus domestica:	13
2.2 Components orgànics volàtils presents en la poma.....	14
2.2.1 Poma Fuji.....	15
2.2.2 Poma Golden	16
3. COMPONENTS ORGÀNICS VOLÀTILS (COV)	17
3.1 Components orgànics semi volàtils en el sector de l'alimentació.	17
3.2 Terpens i sesquiterpens	20
3.3 Alcohols	21
3.4 Fenols	21
3.5 Aldehids i cetones	21
3.6 Esters.....	22
3.7 Heterocíclics	23
4. TÈCNIQUES D'EXTRACCIÓ	24
4.1. Extracció amb solvents:.....	24
4.1.1 Extracció sòlid-líquid:	24
4.1.2 Extracció líquid-líquid:	25
4.2 Extracció de fluids supercrítics:	25
4.3. Destil·lació amb vapor:.....	26
4.3.1. Destil·lació amb vapor simple:	27
4.3.2 Mètode Likens-Nickerson (Simultaneous distillation extraction, SDE).....	27
4.4.Extracció per espai de cap:.....	28
5. CROMATOGRAFIA DE GASOS:	29
5.1 Cromatograma	30

5.2	Variables implicades en el procés	31
5.2.1	Constants de distribució.....	31
5.2.2	Temps de retenció, temps de retenció ajustat i temps mort	31
5.2.3	Velocitat lineal mitja de la migració del solut i velocitat lineal mitja.....	32
5.2.4	Relació entre la velocitat de flux volumètric i velocitat de flux lineal.....	33
5.2.5	Relació entre la velocitat de migració i la constant de distribució	33
5.2.6	El factor de retenció	34
5.3	Instrumentació en cromatografia gas-líquid:.....	35
5.3.1	Sistema d'injecció de mostres:.....	36
5.3.2	Columna i forn de columna:	39
5.3.3	Detector	42
6	ESPECTROMETRIA DE MASSES.	45
6.1	Espectre de masses	47
7	PART EXPERIMENTAL	48
7.1.	Descripció teòrica del procés d'extracció.	48
7.2.	Descripció teòrica del procés d'anàlisi per cromatografia i espectrometria de masses..	49
7.3	Procediment	51
7.3.1	Preparació de la mostra:	51
7.3.2	Preparació de l'equip:	52
7.3.3.	Procediment de l'extracció:	52
7.3.4.	Dades recollides durant les extraccions:.....	54
7.4	Material i reactius utilitzats.....	56
7.4.1	Material	56
7.4.2	Reactius	57
7.5	Programa utilitzat per a la identificació dels pics.....	58
7.6	Resultats experimentals	62
7.6.1	Poma Fuji.....	62
7.6.2	Poma Golden	62
7.6.3	Codony	62
7.6.4	Comparació de resultats i discussió	63
8	Conclusions	73
	Bibliografia	74
	ANNEX 1. Components de les plantes de la família Rosaceae.....	75
	ANNEX 2. Propietats dels components orgànics volàtils trobats durant l'extracció.	77

1. Hexanal.....	77
2. n-Butyl Acetate.....	78
3. 2-Hexenal	79
4. 1-Hexanol	80
5. 2-Methyl-1butylacetate	81
6. Propyl butyrate.....	82
7. Benzaldehyde	83
8. 6-methylhept-5-en-2-one	84
9. Butyl butanoate.....	85
10. n-Hexyl Acetate	86
11. n-Butyl 2-methyl butyrate	87
12. Nonanal	88
13. Hexyl butyrate	89
13. Hexyl 2-methylbutanoate (CAS 10032-15-2).....	90
14. Hexyl hexanoate (CAS 6378-65-0)	91
15. (Z-E) α -Farnesene	92
16. α -Farnesane (CAS 502-61-4).....	93
17. Diethylphtalate (CAS 84-66-2).....	94

Llista de imatges

IMATGE 1. TRETOS DIFERENCIALS DE LES SUBFAMÍLIES ROSACEAE.	11
IMATGE 2. FLORS DE LES SUBFAMÍLIES ROSACEAE.	11
IMATGE3. POMA FUJI.	15
IMATGE4. POMA GOLDEN	16
IMATGE5. ESQUEMA DE LES PAPIL·LES GUSTATIVES PRESENTS A LA LLENGUA.	19
IMATGE6. SISTEMA OLFACTIU.	19
IMATGE7. 2-METHYL-1,3-BUTADIENE.	20
IMATGE8. ALCOHOL.....	21
IMATGE9. FENOL.....	21
IMATGE10. ALDEHID.....	21
IMATGE11. CETONA	22
IMATGE12. ESTERS.....	22
IMATGE13. EXEMPLE D'ALGUNSHETEROCÍCLICS.....	23
IMATGE14. APARELL SOXHLET	25
IMATGE15. DESTIL·LACIÓ AMB VAPOR SIMPLE.	27
IMATGE 16. MOSTRA D'EXTRACCIÓ PER ESPAI DE CAP.....	28
IMATGE17. DIAGRAMA DE BLOCS CROMATOGRÀFIA.....	35
IMATGE18. XERINGA PER A LA INJECCIÓ DE MOSTRES.	36
IMATGE19. PORT DE MOSTRES.	36

IMATGE 20. SISTEMA D'INJECCIÓ "SPLIT"	37
IMATGE 21. SISTEMA DE CàLCUL DEL RATI "SPLIT"	37
IMATGE22. SISTEMA D'INJECCIÓ "SPLITLESS"	38
IMATGE 23. COLUMNA DE CROMATOGRAFIA GAS-LÍQUID	39
IMATGE 245. COLUMNA DIVIDIDA EN PLATS TEÒRICS	40
IMATGE 256. DETECTOR DE IONITZACIÓ DE FLAMA	43
IMATGE26. DETECTOR DE CAPTURA ELECTRÒNICA	44
IMATGE27. FONT D'IONITZACIÓ D'ELECTRONS.....	45
IMATGE28. ANALITZADOR DE MASSA DE SECTOR MAGNÈTIC	46
IMATGE29. ANALITZADOR DE MASSA PER FILTRE DE IONS QUADRUPOLO.....	46
IMATGE30. APARELL LICKENS-NICKERSON	48
IMATGE 31. DETALL DE L'APARELL LICKENS-NICKERSON.....	49
IMATGE32. EQUIP DE CROMATOGRAFIA DE GASOS, ESPECTROMETRIA DE MASSES I PROCESSADOR DE LES DADES	50
IMATGE33. POMA FUJI UTILITZADA	51
IMATGE34. POMA GOLDEN UTILITZADA.....	51
IMATGE35. POMA FUJI RATLLADA	51
IMATGE36. POMA GOLDEN RATLLADA.....	51
IMATGE37.EQUIP LICKENS-NICKERSON COMPLET.....	52
IMATGE38.BALÓ PETIT AMB DISSOLVENT INTRODUÏT AL CORRESPONENT BANY TÈRMIC	53
IMATGE39. EXTRACCIÓ POMA GOLDEN DURANT L'ASSAIG.....	54
IMATGE40. EXTRACCIÓ POMA FUJI	54
IMATGE41. EXTRACCIÓ POMA GOLDEN	54
IMATGE42. INTERFASE	55
IMATGE 43. BALANÇA ANALÍTICA	56
IMATGE 44. RATLLADOR.....	56
IMATGE 45. ESPÀTULA	56
IMATGE 46. VAS DE PRECIPITATS 100ML.....	56
IMATGE 47. ESTUFA	56
IMATGE 48. POLIETILENGLICOL 400.....	57
IMATGE 49. PENTÀ.....	57
IMATGE 50. ACETONA.....	57
IMATGE 51. AIGUA ULTRAPURA	57
IMATGE 52. CAPTURA DEL PROGRAMA "QUAL BROWSER" 1.	58
IMATGE 53. CAPTURA DEL PROGRAMA "QUAL BROWSER" 2.	59
IMATGE 54. CAPTURA DEL PROGRAMA "QUAL BROWSER" 3.	59
IMATGE 55. CAPTURA DEL PROGRAMA "QUAL BROWSER" 4.	60
IMATGE 56. CAPTURA DEL PROGRAMA "QUAL BROWSER" 5.	60
IMATGE 57. CAPTURA DEL PROGRAMA "QUAL BROWSER" 6.	61
IMATGE 58. CAPTURA DEL PROGRAMA "QUAL BROWSER" 7.	61
IMATGE 59. CAPTURA DEL PROGRAMA "QUAL BROWSER" 8.	61
IMATGE60. FLOR TERMINAL (MAGNOLIA LILIFLORA.)	75
IMATGE61.FLORACTINOMORFA(GERANIUM ROBERTIANUM).	75
IMATGE62. ESQUEMA DE LA TIPOLOGIA DE FLORS, SEGONS LA POSICIÓ DEL GINECEU.	76
IMATGE 63. ESPECTRE DE MASSES HEXANAL	77
IMATGE 64. ESPECTRE DE MASSES N-BUTYL ACETATE	78
IMATGE 65. ESPECTRE DE MASSES DE 2-HEXENAL.....	79
IMATGE 66. ESPECTRE DE MASSES D HEXANOL.....	80
IMATGE 67. ESPECTRE DE 2-METHYL-1-BUTYL ACETATE	81
IMATGE 68. ESPECTRE DE MASSES DE PROPYL BUTYRATE	82
IMATGE 69. ESPECTRE DE MASSES DE BENZALDEHYDE.....	83

IMATGE 70. ESPECTRE DE MASSES DE 6-METHYLHEPT-5-EN-2-ONE.	84
IMATGE 71. ESPECTRE DE MASSES DE BUTYLBUTANOAT.	85
IMATGE 72. ESPECTRE DE MASSES DE N-HEXYL ACETATE.....	86
IMATGE 73. ESPECTRE DE MASSES DE N-BUTYL 2-METHYL BUTYRATE	87
IMATGE 74. ESPECTRE DE MASSES DE NONANAL.	88
IMATGE 75. ESPECTRE DE MASSES DE HEXYL BUTYRATE.	89
IMATGE 76. ESPECTRE DE MASSES DE HEXYL 2-METHYLBUTANOATE.....	90
IMATGE 77. ESPECTRE DE MASSES DE HEXYLHEXANOATE	91
IMATGE 78. ESPECTRE DE MASSES DEL (Z-E) A-FARNESENE.	92
IMATGE 79. ESPECTRE DE MASSES DE A-FARNESANE.....	93
IMATGE 80. ESPECTRE DE MASSES DE DIETHYLPHTALATE	94

Llista detaules

TAULA 1. ESPÈCIES DE LA FAMÍLIA ROSACEAE.....	12
TAULA 2. CONTINUACIÓ Taula 1.	12
TAULA 3. PRINCIPALS COMPONENTS ORGÀNICS VOLÀTILS PRESENTS EN LES POMES.	14
TAULA 4. COMPONENTS ORGÀNICS VOLÀTILS CLASSIFICATS SEGONS LA TIPOLOGIA DE LES POMES.	15
TAULA 5. COMPONENTS ORGÀNICS SEMI VOLÀTILS EN EL SECTOR DE L'ALIMENTACIÓ.	18
TAULA 6. OLOR DELS ESTERS.....	22
TAULA 7. AVANTATGES I DESAVANTATGES DE L'EXTRACCIÓ PER SOLVENTS.	24
TAULA 8. PROPIETATS DELS GASOS, FLUIDS SUPERCRTICS I LÍQUIDS.	26
TAULA 9. AVANTATGES I DESAVANTATGES DE L'EXTRACCIÓ DE FLUIDS SUPERCRTICS	26
TAULA 10. AVANTATGES I DESAVANTATGES DE LA DESTIL·LACIÓ AMB VAPOR.....	26
TAULA 11. AVANTATGES I DESAVANTATGES DE L'EXTRACCIÓ PER ESPAI DE CAP.	28
TAULA 12. AVANTATGES I DESAVANTATGES DE LA SEPARACIÓ PER CROMATOGRÀFIA DE GASOS.....	29
TAULA 13. CLASSIFICACIÓ DELS MÈTODES CROMATOGRÀFICS EN COLUMNA.	30
TAULA14.COMPARACIÓ ENTRE "SPLIT INJECTOR" I "SPLITLESS INJECTOR".	38
TAULA 15. CONDICIONS DEL PROCÉS.....	50
TAULA 16. CARACTERÍSTIQUES COLUMNA.	50
TAULA 17. QUANTITAT DE MOSTRA PER A CADASCUNA DE LES EXTRACCIONS.....	51
TAULA 18. COMPONENTS IDENTIFICATS DE LA POMA FUJI I LES SEVES CONCENTRACIONS RELATIVES.....	63
TAULA 19. COMPONENTS DE LA POMA FUJI, EXCEPTE EL A-FARNESENE.	64
TAULA 20. COMPONENTS IDENTIFICATS DE LA POMA GOLDEN I LES SEVES CONCENTRACIONS RELATIVES.....	65
TAULA 21. COMPONENTS DE LA POMA GOLDEN EXCEPTE EL A-FARNESENE.	66
TAULA 22. TAULA COMPARATIVA DELS COMPONENTS DE CADASCUNA DE LES POMES.....	67
TAULA 23. COMPONENTS COMUNS EN AMB DUES POMES.....	68
TAULA 24. LLINDARS DE PERCEPCIÓ I CONCENTRACIONS RELATIVES.	69
TAULA 25. COMPONENTS IDENTIFICATS EN EN EL CODONY.	72
TAULA 26. CONTINUACIÓ Taula 25.	73
TAULA 27.HEXANAL	77
TAULA 28. N-BUTYLACETATE	78
TAULA 29. 2-HEXENAL.....	79
TAULA 30. 1-HEXANOL.	80
TAULA 31. 2-METHYL-1BUTYLACETATE.....	81
TAULA 32. PROPYL BUTYRATE.....	82
TAULA 33. BENZALDEHYDE.	83
TAULA 34. 6-METHYLHEPT-5-EN-2-ONE.....	84

TAULA 35. BUTYL BUTANOATE.....	85
TAULA 36. N-HEXYL ACETATE.....	86
TAULA37.N-BUTYL 2-METHYL BUTYRATE	87
TAULA 38. NONANAL.....	88
TAULA 39. HEXYL BUTYRATE.....	89
TAULA 40. HEXYL 2-METHYLBUTANOATE	90
TAULA 41. HEXYL HEXANOATE	91
TAULA 42. (Z-E) A-FARNESENE	92
TAULA 43. A-FARNESANE.....	93
TAULA 44. DIETHYLPHTALATE.....	94

Llista de gràfiques

GRÀFICA 1. CLASSIFICACIÓ DELS TERPENS EN FUNCIÓ DEL SEU NOMBRE D'ISOPRENS.....	20
GRÀFICA2. DIAGRAMA DE FASES DEL DIÒXID DE CARBONI.	25
GRÀFICA3. CROMATOGRAMA.	29
GRÀFICA 4. CROMATOGRAMA D'EXEMPLE.....	31
GRÀFICA5. TEMPS DE RETENCIÓ I TEMPSMORT.....	32
GRÀFICA 6. INFLUÈNCIA DE LA TEMPERATURA EN CROMATOGRAFIA DE GASOS. CORBA A) ISOTÈRMICA A 45°C, B) ISOTÈRMICA A 145°C I C) PROGRAMACIÓ DE TEMPERATURES DES DE 30°C A 180°C.	40
GRÀFICA 7. CROMATOGRAMA PER DETERMINAR EL TEMPS DE RETENCIÓ I L'AMPLADA DEL PIC.	41
GRÀFICA8. ESPECTRE DE MASSES.....	47
GRÀFICA9. EXPONENCIAL (QUANTITAT D'ANALIT EXTRET VS TEMPS)	49
GRÀFICA10. CROMATOGRAMA POMA FUJI PUNXADA 2	62
GRÀFICA11. CROMATOGRAMA CODONY.....	62
GRÀFICA12. RELACIÓ DE COMPONENTS IDENTIFICATS VS QUANTITAT	64
GRÀFICA13. COMPONENTS DE LA POMA FUJI, EXCEPTE EL A-FARNESENE.	65
GRÀFICA 14. COMPONENTS DE LA POMA GOLDEN.	66
GRÀFICA15. COMPONENTS DE LA POMA GOLDEN EXCEPTE EL A-FARNESÉ.....	67
GRÀFICA16. COMPONENTS COMUNS EN AMB DUES POMES.....	68
GRÀFICA17. COMPARACIÓ DE POMES DELS COMPONENTS ORGÀNICS SEMI VOLÀTILS COMUNS EN AMB DUES POMES EXCEPTE EL A-FARNESENE.....	69
GRÀFICA18. CONCENTRACIÓ DE POMA FUJI EN FUNCIÓ DEL LLINDAR DE PERCEPCIÓ D'OLOR.....	70
GRÀFICA 19. CONCENTRACIÓ DE POMA GOLDEN EN FUNCIÓ DEL LLINDAR DE PERCEPCIÓ D'OLOR.	71
GRÀFICA 20. CONCENTRACIÓ DE POMA FUJI I GOLDEN AMB EL LLINDAR DE PERCEPCIÓ.	72
GRÀFICA 21. GRÀFICA DE LES PARTS DE LES FLORS.....	76

1. OBJECTIUS

Els objectius d'aquest projecte són:

- Extreure els components volàtils de dues pomes (Fuji i Golden).
- Analitzar-los i identificar-ne el màxim possible mitjançant un sistema de cromatografia/espectrometria de masses.
- Realitzar un estudi quantitatiu i relacionar-lo amb el llindar de percepció d'olor per identificar quins components són els primers que rep el nostre cervell al olorar cadascuna de les pomes triades.


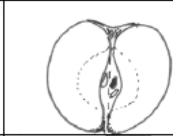
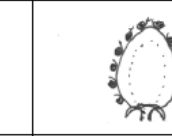


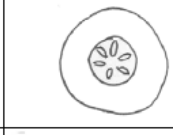
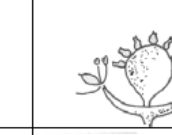
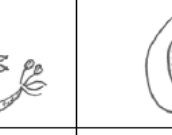
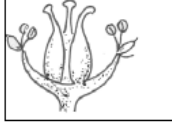

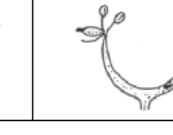
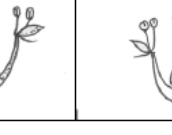
2. ESPÈCIE SELECCIONADA

La espècie seleccionada per a aquest estudi és la poma, concretament la poma Fuji i la Golden. S'ha triat aquesta espècie, ja que, paral·lelament s'està estudiant el codony que és de la mateixa família (Rosaceae). Les característiques principals de la família Rosaceae són les següents:

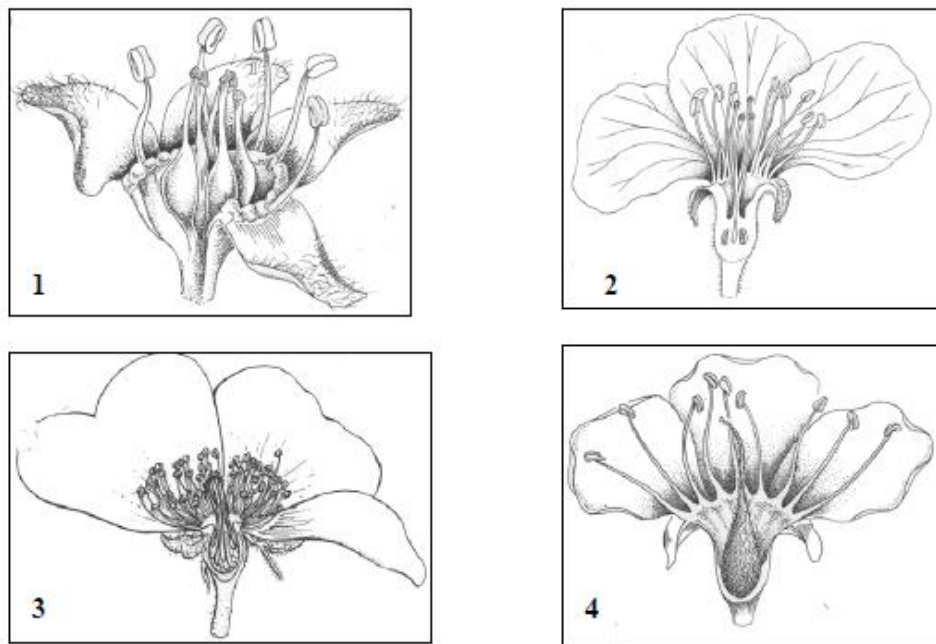
- Tipus: herbes, arbustos, enfiladores i arbres.
- Fulles: simples a compostes, alternes o basals, amb estípules¹ freqüentment unides a la base del pecíol².
- Flors: terminals³, normalment perfectes, actinomorfes⁴, des de hipògines⁵ a epígenes⁶, passant per perígenes⁷, en la qual els carpels⁸ lliures es troben inclosos en el receptacle pètals 3-5 lliures o units.
- Periant: sèpals⁹ de 5 (no tant freqüents de 3 a 8), en alguns casos units a la base; pètals 5, lliures, imbricats, en formes hortícoles poden haver pètals en número doble al de sèpals per substitució de estams; pètals y estams¹⁰ inserts en un disc al voltant del ovari.
- Estams: nombrosos, lliures, normalment inserts en diversos verticils de 5 sobre el marge intern del disc.
- Gineceu¹¹: carpels 1 o varis, lliures o units. Estils separats; estigma humit o sec.
- Placentació axil·lar o marginal. Òvuls nombrosos en las Spiraioideae; 1 ó 2 per carpel en altres subfamílies.
- Fruit: sec o carnós, tret important per la divisió en subfamílies.
- Llavors: sense endosperma o escàs.

Es coneixen 4 subfamílies de la família Rosaceae: Spiroidae, pomoideae o maloideae, rosoideae i prunoide. Els trets característics de cadascuna de les subfamílies per distingir-les són els següents (Veure imatge 1 i 2):

- Spiroidae: Fruits dehiscent¹² fol·licle o capsula.
- Pomoideae o Maloideae: Fruit indehiscent¹³, ovari inferior, de 2 a 5 carpels units.
- Rosoideae: Fruit indehiscent, ovari superior o mig, carpels nombrosos, lliures, fulles compostes.
- Prunoide: Fruit indehiscent, ovari superior o mig, 1 carpel, lliures, fulles simples.

1. SPIRAEOIDEAE	2. MALOIDEAE	3. ROSEOIDEAE	4. PRUNOIDEAE
			
			
			

Imatge 1. Trets diferencials de les subfamílies Rosaceae.



Imatge 2. Flors de les subfamílies Rosaceae.

En l'actualitat es coneixen 90 generes i 2520 espècies de la família Rosaceae. A continuació se'n mostren alguns.

Subfamilia		Distribución	Nombre Vulgar
	Especies exóticas		
Spiroideae	<i>Spiraea cantoniensis</i> (Fig. 1)	China y Japón	corona de novia
	Especies nativas		
	<i>Kageneckia lanceolata</i>	Córdoba, Jujuy, Salta, S. del Estero	sacha durazno
Maloideae	<i>Pyracantha angustifolia</i> ¹ (Fig. 2)	Córdoba y Salta	espinos de fuego
	Especies exóticas		
	<i>Cydonia oblonga</i> (Fig. 3)	Asia (SO) y Arabia (SE)	membrillo
	<i>Eriobotrya japonica</i> (Fig. 4)	China	níspero de Japón
	<i>Malus domestica</i> (Fig. 5)	Europa (E) y Asia (O)	manzano
	<i>Pyrus communis</i> (Fig. 6)	Europa (E) y Asia (O)	peral
	Especies nativas		
	<i>Acaena ovalifolia</i> (Fig. 7)	Bs. As., Catamarca, Chubut, Jujuy, Neuquén	cadillo
	<i>Agrimonia parviflora</i> ²	Jujuy, Misiones, Salta, Tucumán	
	<i>Alchemilla pinnata</i>	Catamarca, Córdoba, Jujuy, La Rioja, Salta	
	<i>Aphanes parodi</i>	Bs. As., Chubut, Córdoba, Santa Fe	
Rosoideae	<i>Fragaria chilensis</i> f. <i>patagonica</i> (Fig. 8)	Chubut, Neuquén y Río Negro	frutilla
	<i>Geum magellanicum</i>	Chubut, Río Negro, Neuquén, Santa Cruz	
	<i>Margyricarpus pinnatus</i>	Bs. As., Córdoba, Chubut, E. Ríos. Mendoza	yerba de la perdiz
	<i>Polytepis tomentella</i>	Jujuy y Salta	kewiña
	<i>Potentilla anserina</i>	Chubut, Río Negro, S. Cruz	plateada, canelilla
	<i>Rosa micrantha</i> ³ (Fig. 9)	Tierra del Fuego, Río Negro	rosa

Taula 1. Espècies de la família Rosaceae.

Subfamilia		Distribución	Nombre Vulgar
	Especies nativas (cont.)		
	<i>Rubus selowii</i>	Corrientes, Misiones	
	<i>Rubus geoides</i> (Fig. 10)	Neuquén, R. Negro, S. Cruz y Tierra del Fuego	frambuesa salvaje
	<i>Sanguisorba minor</i> (Fig. 11)	Neuquén, Río Negro	hierba del cuchillo
	<i>Tetraglochin paucijugatum</i>		
Rosoideae	Especies exóticas		
	<i>Fragaria vesca</i> (Fig. 12)	Hemisferio Norte	frutilla
	<i>Rosa eglanteria</i> (Fig. 13)	Europa	rosa mosqueta
	<i>Rubus idaeus</i> (Fig. 14)	Europa, EE. UU, Australia y N. Zelanda	frambuesa
	<i>Rubus ulmifolius</i> (Fig. 15)	Europa, África y sur de Asia	zarzamora
	Especies nativas		
	<i>Prunus brasiliensis</i>	Misiones	persigero bravo
	Especies exóticas		
Prunoideae	<i>Prunus armeniaca</i> (Fig. 16)	China	damasco
	<i>Prunus avium</i> (Fig. 17)	Europa y Asia (O)	cerezo
	<i>Prunus domestica</i> (Fig. 18)	Europa y Asia (O)	ciruelo
	<i>Prunus dulcis</i> (Fig. 19)	Asia (O)	almendro
	<i>Prunus persica</i> (Fig. 20)	China	durazno, pelón

Taula 2. Continuació taula 1.

2.1 Subfamília Maloideae:

2.1.1 *Cydonia oblonga*:

Arbre de fulla caduca d'entre 4 i 6 m d'altura amb el tronc tortuós i l'escorça llisa, grisenca, que amb l'edat es desprèn en escames. Les seves fulles són alternes d'entre 5 i 10 cm de longitud, Les flors són blanques o rosades i apareixen a l'axil·la de la fulla, per l'Abril-Maig. El seu fruit és "pomo piriforme" alies codony, de color groc-daurat, i és molt aromàtic.



Imatge 3. Flor de *Cydonia oblonga*.



Imatge 4. Fruit de *Cydonia Oblonga*.

2.2.2 *Malus domestica*:

Arbre de fulla caduca d'aproximadament 12 m d'altura, de copa arrodonida i oberta. L'escorça és esquerpada que es desprèn en plaques. Les fulles són ovalades, acuminades i obtuses molt aromàtiques. Les flors són hermafrodites, amb 5 sèpals, una corol·la de 5 pètals blancs arrodonits i 20 estams.

Aquest arbre floreix durant la primavera, mentre que el seu fruit, la poma, madura cap a la tardor.



Imatge 5. Flor de *Malus domestica*.



Imatge 6. Fruit de *Malus domestica*

2.2 Components orgànics volàtils presents en la poma.

Les propietats de l'aroma de la poma depenen de la combinació dels compostos orgànics volàtils, així com de la concentració de cadascun d'ells i del llindar d'olor. Fins a la data han sigut identificats més de 400 compostos volàtils, entre ells esters, alcohols, aldehids, àcids, acetals, èters, hidrocarburs i cetones. Els aldehids són compostos orgànics volàtils presents en les pomes més immadures o verdes, mentre que en les fruites més madures hi predominen els alcohols i esters. Aquests últims són els compostos qualitativament i quantitativament predominants en la majoria dels cultius de poma.

A continuació es mostra una taula resum on es troben identificats els compostos més habituals en les pomes:

Compuesto	UPO	Olor descriptivo
Etil 2-metil butanoato	0,1	Afrutado
Butanoato de etilo	1	Manzana
Hexanoato de etilo	1	Afrutado
Acetato de Hexilo	2	Afrutado
Acetato de 2-metil butilo	5	Banana
Hexil 2 metil butanoato	22	Fruta fresca verde
Propanoato de butilo	25	Débil olor dulce
Acetato de butilo	66	Manzana roja
Butanoato de butilo	100	Manzana podrida

Taula 3. Principals components orgànics volàtils presents en les pomes.

Seguidament es troba una taula més ampla on s'identifiquen molts més components que a la taula superior.

Ja que, les pomes utilitzades en l'estudi són pomes Fuji i Golden s'inclourà també una taula on es mostren els components orgànics volàtils per a cada tipus de poma:

Variedad de manzana	Principales compuestos volátiles
Esencia de <i>Delicious</i>	Etil 2-metil butanoato Hexanal 2-Hexenal
<i>Fuji</i>	Etil 2-metil butanoato Acetato de 2-metil butilo Acetato de hexilo
<i>Golden Delicious</i>	Acetato de butilo Acetato de hexilo Acetato de 2-metil butilo Etil 2-metil butanoato
<i>Pink Lady</i>	Butanoato de etilo Etil 2-metil butanoato Acetato de 2-metil butilo Acetato de hexilo Propanoato de hexilo Acetato de etilo Acetato de butilo Acetato de 2-metil butilo Acetato de hexilo Butanoato de hexilo Butil 2-metil butanoato
<i>Rome</i>	Acetato de hexilo Acetato de butilo Acetato de 2-metil butilo Acetato de hexilo Butanoato de hexilo Butil 2-metil butanoato
<i>Bisbee Delicious</i>	Acetato de hexilo Acetato de butilo Acetato de 2-metil butilo Acetato de etilo Etil 2-metil butanoato Acetato de pentilo Acetato de 2-metil butilo Butanol
<i>Royal Gala</i>	Acetato de hexilo Etil 2-metil butanoato Butanoato de etilo Hexanoato de etilo
<i>Starking Delicious</i>	Acetato de butilo Acetato de hexilo Acetato de 2-metil butilo Propanoato de hexilo Butanoato de etilo Hexanoato de etilo
<i>Mondial Gala</i>	Etil 2-metil butanoato Butanol Acetato de pentilo propanoato de <i>tert</i> -butilo Acetato de hexilo Hexanoato de butilo Octanoato de Propilo Octanoate de hexilo α -farneseno
<i>Granny Smith</i>	
<i>Red Delicious</i>	

Taula 4. Components orgànics volàtils classificats segons la tipologia de les pomes.

2.2.1 Poma Fuji

La poma Fuji prové de un creuament de dues varietats de pomes, la Red Delicious i la Ralls Genet. Es crea al Japó, com podem pensar al sentir el seu nom, sobre el 1930 i es comença a comercialitzar cap a Europa sobre el 1962.



Imatge3. Poma Fuji.

La poma Fuji normalment són grans i rodones, pel que fa al color són vermelles amb algunes zones verdoses. Contenen entre un 9% i un 11% de sucres i la seva carn és més dolça i cruixent que altres varietats de poma. Es pot trobar des de l'Octubre fins al Maig.

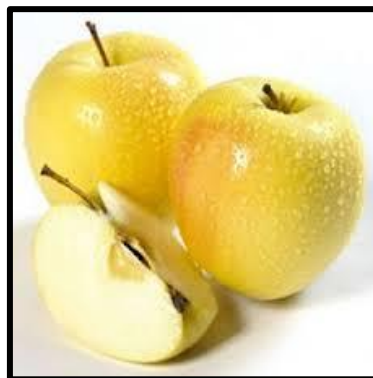
Cal destacar que es considera una de les millors varietats de poma. A més tenen una llarga duració fresques, amb refrigeració poden conservar-se entre 5-6 mesos.

Aquesta varietat de poma té diverses propietats benefactories per la salut, algunes d'elles s'especifiquen a continuació:

- Gran quantitat de pectina: La pectina és una fibra soluble que contribueix a millorar els problemes gastrointestinals i a reduir el colesterol.
- Alt contingut en potassi: Ajuda a que el cor funcioni correctament i millora la pressió sanguínia.
- Baix aportament calòric: Una peça d'uns 150 grams només conté 80 calories, això fa que es converteixi en un element bàsic per les dietes d'aprimament.

2.2.2 Poma Golden

La poma Golden es caracteritza per la seva dolçor. S'identifica pel seu color groc-verdós o groc daurat, la seva pell es llisa i pel que fa a la forma és un pel allargada. Normalment són pomes més petites que les Fuji. El seu gust principalment és dolç tot i que té un petit toc àcid, és aromàtica i lleugerament perfumada. Es pot trobar al mercat des de mitjans de Setembre fins a finals de Juliol.



Imatge4. Poma Golden

3. COMPONENTS ORGÀNICS VOLÀTILS (COV)

Que són els components orgànics volàtils? Són tots aquells components orgànics líquids o sòlids que a temperatura ambient tenen una pressió de vapor elevada com per permetre que es trobin parcialment en estat de vapor a l'atmosfera i provoquin un estímul en la mucosa olfactiva. Normalment, són volàtils els que tenen una cadena inferior a 12 àtoms de carboni i contenen altres elements com oxigen, hidrogen, fluor, clor, brom, sofre o nitrogen.

Generalment, quan es parla de components orgànics volàtils el primer que se'ns passa pel cap són els dissolvents o combustibles, tot i que també hi ha compostos orgànics utilitzats per aportar aromes al menjar. D'aquests se'n parlarà una mica més endavant. De moment es farà un descripció general d'aquests.

Com el seu nom indica, són substàncies volàtils, és a dir que, s'evaporen ràpidament al entrar en contacte amb l'atmosfera. Altres propietats característiques es detallen a continuació:

- Liposolubles: Són solubles amb els greixos.
- Inflamables: Entren en combustió al contacte amb l'oxigen de l'aire.
- Tòxics: Els dissolvents són tòxics, però cal remarcar que els components orgànics en el sector de l'alimentació òbviament no ho són.
- Baix pes molecular: Generalment per sota de 400 g/mol.

Aquests compostos poden provenir de dues fonts diferents: natural o artificial. Els compostos naturals provenen d'animals o vegetals, mentre que els artificials provenen de productes químics. El metà és un exemple de COV que prové de la font natural. Concretament, de la descomposició de la matèria orgànica, entre d'altres. Altres components orgànics volàtils de font natural són els olis essencials constituïts per terpens, alcohols, esters, cetones etc dels que més endavant parlarem. Pel que fa als que provenen de la font artificial, normalment tenen origen en les indústries de pintura, del calçat, la indústria automobilística etc.

3.1 Components orgànics semi volàtils en el sector de l'alimentació.

Per a introduir-nos en aquest camp, serà important diferenciar dos conceptes que sovint es barregen les seves connotacions. Aquests conceptes són les aromes i les fragàncies, les aromes són les olors que estan associades al menjar mentre que les fragàncies són les olors que estan en els productes de neteja, perfums, etc. Així doncs, nosaltres parlarem d'aromes.

A continuació es mostra una taula amb alguns dels components semi volàtils del sector de l'alimentació classificats segons la seva naturalesa química (Taula 5):

*Volàtil: s'entén per volàtil tot aquell component químic líquid o sòlid que a temperatura ambient presenta una elevada pressió de vapor, de manera que el podem percebre per via de l'olfacte i per via retro nasal.

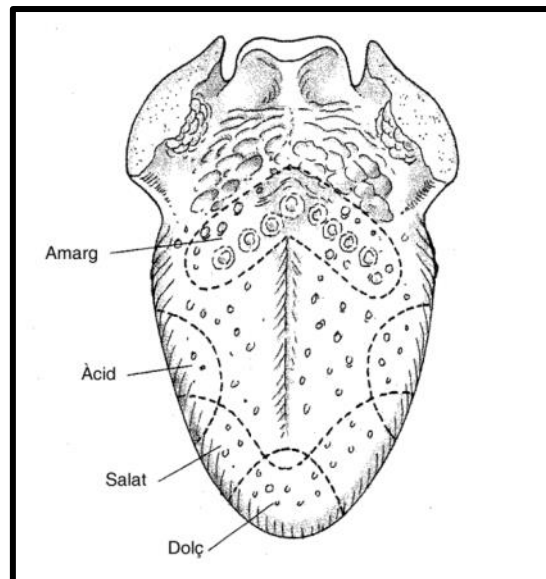
Alcohols	Aldehydes	Esters	Fatty acids	Ketones
1,2-butanediol	acetaldehyde	methyl acetate	acetate	acetophenone
2-butanol	decanal	ethyl acetate	butyrate	acetone
2,3-butanediol	heptanal	ethyl butyrate	caproate	2,3-butanedione
ethanol	(Z)-4-heptenal	ethyl hexanoate	decanoate	2,3-pentandione
2-ethylbutanol	hexanal	ethyl isobutanoate	isobutyrate	2-butanone
2-ethylhexanol	2-hexenal	ethyl octanoate	2-methylbutyric acid	3-hydroxy-2-butanone
2-heptanol	isohexanal	ethyl butanoate	3-methylbutyric acid	2-heptanone
hexanol	2-methylbutanal	isobutyl butanoate	octanoate	2-hexanone
isobutanol	3-methylbutanal	2-methyl-1-butyl acetate	phenylacetate	3-methyl-2-butanone
2-methylbutanol	2-methylpropanal	3-methyl-1-butyl acetate	propionate	4-methyl-2-pentanone
3-methylbutanol	nonanal	3-octyl acetate	valerate	2-nonanone
2-methylpropanol	(E,E)-2,4-nonadienal	pentyl acetate	Lactones δ -decalactone γ -decalactone γ -butyrolactone δ -dodecalactone δ -octalactone (Z)-6-dodecen- δ -lactone	2-octanone
2-nonanol	(Z)-2-nonenal	phenethyl acetate		1-octen-3-one
(Z)-1,5-octadien-3-ol	(E)-2-nonenal	ethyl butyrate		2-pentanone
2-octanol	octanal	propyl butyrate		3-pentanone
1-octen-3-ol	butanal	2-hydroxyethyl		2-tridecanone
1-pentanol	pentanal	propionate		2-undecanone
phenylethanol	propanal	2-methyl-2-ethyl-3-		
2-phenylethanol	propenal	-hydroxyhexyl propionate		
1-nonanol	thiophen-2-aldehyde	ethyl 2-methylbutanoate		
		ethyl 3-methylbutanoate		
Aromatic compounds vanillin benzaldehyde β -phenethyl alcohol trimethylbenzene		Pyrazines 2,3-diethyl-5-methylpyrazine 2-ethyl-3,5-dimethylpyrazine 2-methoxy-3-isopropylpyrazine		

Taula 5. Components orgànics semi volàtils en el sector de l'alimentació.

Els components orgànics semi volàtils fan olor. Per mesurar la intensitat d'aquesta es crea el llinar de percepció o d'olor, que es defineix com la mínima concentració necessària per detectar el component. Aquest paràmetre depèn de la pressió de vapor del component en qüestió. Una pressió de vapor elevada comportarà un llinar de percepció baix, és a dir, com més alta sigui la pressió de vapor necessitem menys concentració del component en qüestió per percebre'l.

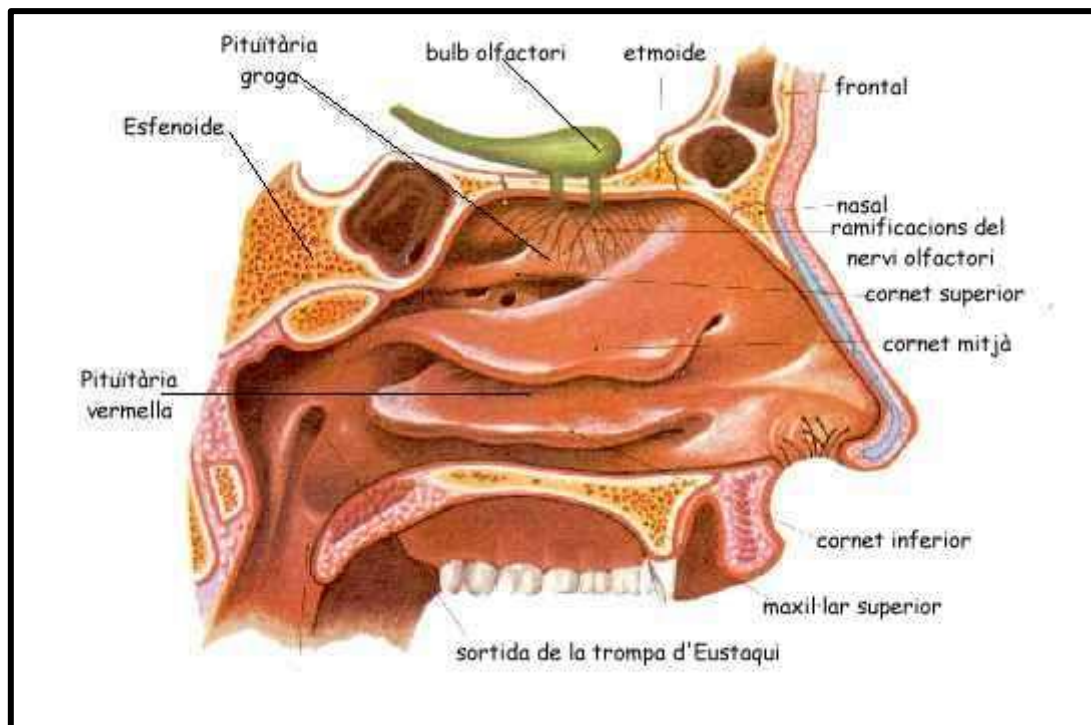
Les aromes ocupen un paper important sobre la satisfacció que causa un producte alimentari o una beguda. De la mateixa manera que els components orgànics volàtils generals, en el sector de l'alimentació també es poden classificar en naturals o artificials. Per exemple, en el cas de les pomes els components volàtils analitzats són naturals, tot i que també es poden trobar sintetitzats artificialment a l'aminadures o perfums.

El gust és una propietat organolèptica causada pels components orgànics volàtils presents al menjar. Els humans percebem el gust a través de les papil·les gustatives presents a la llengua. Les papil·les gustatives enviant la informació del gust al cervell mitjançant uns nervis, aquestes corresponen a la percepció de sabors diferents, i en la posició de la llengua estan distribuïdes en posicions diferents. Els sabors bàsicament són 4, amarg, àcid, dolç i salat i la seva distribució en la llengua es pot observar en la següent imatge:



Imatge5. Esquema de les papil·les gustatives presents a la llengua.

L'olfacte està molt relacionat en la percepció del gust, ja que completa la funció del gust analitzant les aromes del menjar. L'òrgan de l'olfacte és la pituitària groga, situada a les fosses nassals, ja que aquesta part és la que té les terminacions nervioses olfactòries. Les terminacions nervioses olfactòries són en realitat les dendrites de milions de neurones receptores que envien els seus axons als bulbs olfactoris. A continuació es mostra una imatge del sistema olfactiu.



Imatge6. Sistema olfactiu.

Per exemple, quan estem refredats no trobem el gust al menjar i es perquè l'olfacte juga un paper molt important en la percepció del gust. Per aquest motiu les aromes estan força relacionades amb el gust.

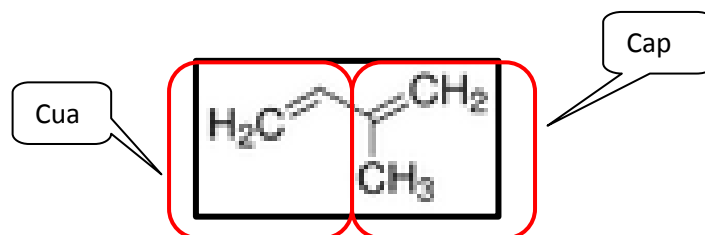
Els components químics més comuns presents en les aromes són les següents:

- Terpens i sesquiterpens.
- Alcohols.
- Fenols.
- Aldehids i cetones.
- Esters.
- Heterocíclics.

3.2 Terpens i sesquiterpens

Els terpens juguen un paper molt important en les fragàncies en el món de la perfumeria i dels gustos. A l'actualitat es coneixen 3000 terpens diferents. Són lípids que es troben en moltes substàncies d'origen natural, com en el cas del mentol o l'eucaliptol en els olis essencials, i són els principals components de la resina i de l'aiguarràs (el nom terpè és derivat de la paraula turpentine, "aiguarràs" en anglès).

La seva estructura es basa en unitats de 2-Methyl-1,3-butadiene (CAS number 78-79-5)(isoprè).



Imatge7. 2-Methyl-1,3-butadiene.

La part d'isopropil es definida com a cap mentre que la part d'etil del 2-Methyl-1,3-butadiene es definida com la cua de la molècula.

Es classifiquen segons el nombre d'isoprens presents en la seva cadena.

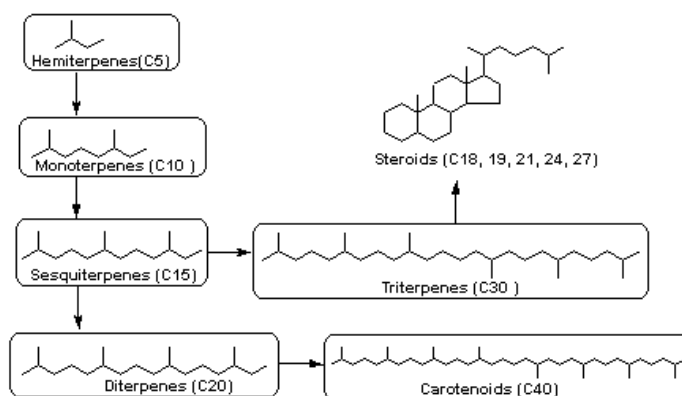
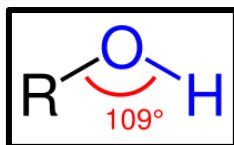


Fig.1 Biosynthetic Pathway of Terpene Skeletons

Gràfica 1. Classificació dels terpens en funció del seu nombre d'isoprens.

3.3 Alcohols

S'anomenen alcohols a aquelles substàncies químiques que contenen un grup hidroxil (-OH) a la seva cadena. Normalment són líquids incolors, solubles en aigua en proporció variable i menys densos que aquesta.



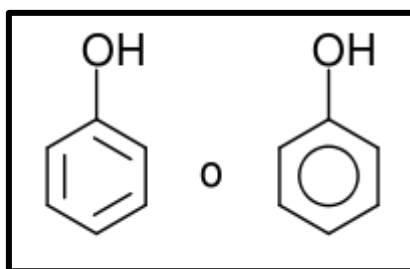
Imatge8. Alcohol

On R pot ser una cadena qualsevol lineal d'hidrocarburs. Els alcohols de baix pes molecular són solubles en aigua, però a mesura que la cadena va augmentant de pes molecular són menys solubles en aigua i més solubles en dissolvents apolars.

Els alcohols actuen com a dissolvents dels olis essencials en el món de la perfumeria i en el de les aromes.

3.4 Fenols

Els fenols contenen un grup hidroxil (-OH) units a un anell aromàtic. Són el resultat de la substitució d'un hidrogen o més de l'anell aromàtic per un grup hidroxil.

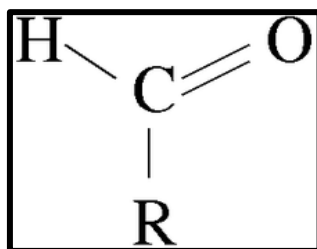


Imatge9. Fenol

Els fenols s'utilitzen com a inhibidors de la polimerització de monòmers vinílics, estabilitzants de polièsters i com antioxidants en els sectors de la alimentació i cosmètica.

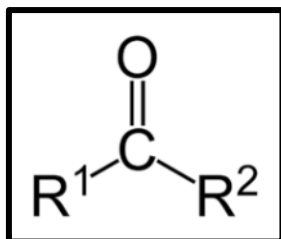
3.5 Aldehids i cetones

Els aldehids són compostos orgànics caracteritzats per posseir un grup carbonil (-C=O) unit a un hidrogen. Provenen de la oxidació suau d'alcohols primaris.



Imatge10. Aldehid

Les cetones són compostos orgànics molt semblants als aldehids, es diferencien en que el grup carbonil està unit a dues cadenes R en comptes de a un hidrogen.



Imatge11. Cetona

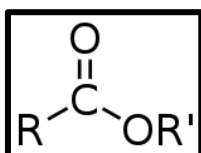
De la mateixa manera que els alcohols, quan les cetones són de cadena curta són solubles en aigua i a mesura que van augmentant el seu pes molecular són més solubles en dissolvents apolars, tot i que les cetones presenten punts d'ebullició menors que els alcohols de mateix pes molecular. Són més estables químicament que els aldehids, pel fet de estar unides a un carboni secundari.

Els aldehids s'utilitzen en el sector de la perfumeria, ja que posseeixen una olor molt potent, per donar durabilitat al perfum.

Molts aldehids i cetones formen part de les aromes naturals de flors i fruites, per tant s'utilitzen en perfumeria per elaborar aromes. Existeixen dos cetones la muscona i la civetona que són utilitzades com a fixadors de les aromes perquè eviten la vaporització dels aromes i a més en potencien la seva olor.

3.6 Esters

Els esters són compostos orgànics que contenen un grup acil ($R-COO-R'$). Són més volàtils que un àcid o alcohol de pes molecular similar.



Imatge12. Esters

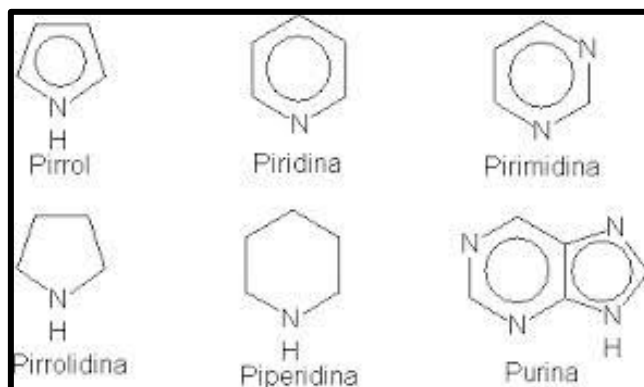
Els esters s'utilitzen en el sector de l'alimentació com a aromatitzants, ja que tenen olors molt característiques. Per exemple:

Component químic	Olor
Butanoat de metil	Pinya
Octanoat de heptil	Frambèsia
Etanoat de isopentil	Plàtan
Pentanoat de pentil	Poma
Butanoat de pentil	Pera o Albercoc
Etanoat d'octil	Taronja

Taula 6. Olor dels esters

3.7 Heterocíclics

Són compostos orgànics cíclics en els que almenys un dels àtoms que formen el cicle no és un àtom de carboni. Els heteroàtoms més comuns són el nitrogen, oxigen i sofre.



Imatge13. Exemples d'alguns heterocíclics.

S'utilitzen com a fixadors de les aromes.

4. TÈCNIQUES D'EXTRACCIÓ

Aquestes tècniques són utilitzades per l'aïllament i la concentració de la mostra a analitzar prèviament al anàlisi per cromatografia de gasos i espectrometria de masses.

4.1. Extracció amb solvents:

L'objectiu d'aquesta tècnica és transferir els components volàtils de la mostra al solvent orgànic. L'extracció es pot realitzar en Batch o en continu. Els extractes són obtinguts barrejant i agitant la mostra amb solvent, s'ha de tenir en compte que ha de ser possible, la posterior separació del solvent utilitzat. Per aquest motiu, els solvents han de presentar unes característiques determinades:

- Punt d'ebullició baix: per eliminar-los fàcilment sense perdre els volàtils.
- No poden amagar altres components presents en la mostra durant l'anàlisi cromatogràfic.
- Menys densos que l'aigua.
- Aptes per extreure tant analits polars com no polars.

Els solvents més utilitzats són el pentà, hexà, diclorometà, dietilèter entre d'altres.

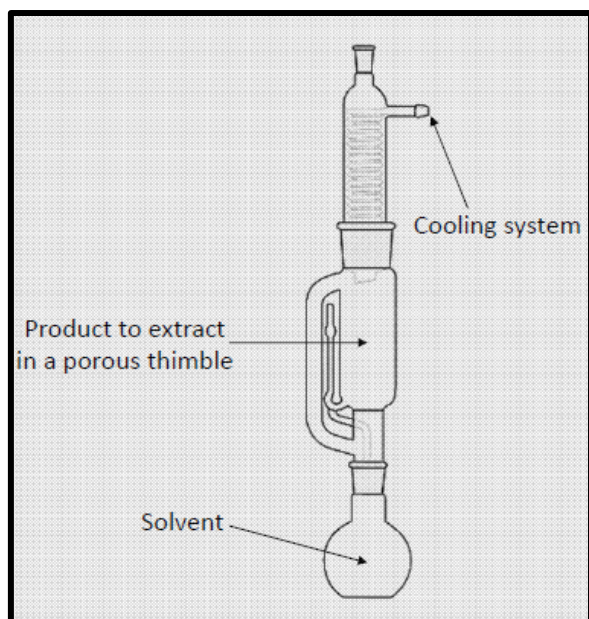
Avantatges	Desavantatges
Bon mètode des del punt de vista quantitatiu.	Possible pèrdua dels components volàtils, quan s'extreu el dissolvent.
Els aparells no són gaire cars.	Possible introducció de contaminants a la mostra, presents al dissolvent.
	A l'anàlisi cromatogràfic, alguns components molt volàtils són amagats pel dissolvent.
	Possible contingut de components no volàtils als extractes.

Taula 7. Avantatges i desavantatges de l'extracció per solvents.

4.1.1 Extracció sòlid-líquid:

És una extracció amb contínua amb solvent. La matriu que conté l'analit a extreure es col·loca en didal porós, i el solvent en un baló a la part inferior de l'aparell Soxhlet. El procés es basa en l'evaporació del solvent orgànic que va ascendint pel tub de la part esquerra, al entrar en contacte amb el refrigerant, aquest condensa. Al condensar el solvent entra en contacte amb la matriu que conté els volàtils (solubles en el dissolvent).

El pas del dissolvent orgànic amb part del producte extret al matràs inicial permet que el mateix dissolvent orgànic torni a ser vaporitzat, de manera que es repeteix un nou cicle d'extracció, mentre que el producte extret, no volàtil, s'hi va concentrant.



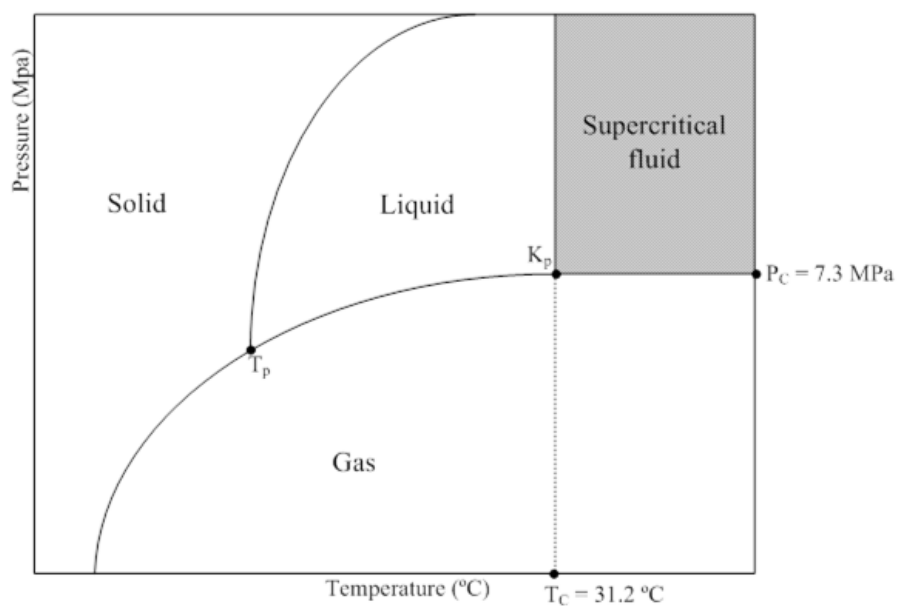
Imatge14. Aparell Soxhlet

4.1.2 Extracció líquid-líquid:

És una extracció amb discontinua amb solvent, s'utilitza quan l'analit es troba en medi aquós. En aquest cas, es pot saturar la solució amb alguna sal, com per exemple NaCl o Na_2SO_4 , que es mantindrà solubilitzada amb l'aigua. El procediment és molt similar a l'anterior, la única diferència és que es formaran dues fases, una orgànica i una aquosa, que posteriorment es separaran per decantació.

4.2 Extracció de fluids supercrítics:

Un fluid supercrític és aquell que a temperatures i pressions superiors dels valors crítics, es troben dues fases (líquid i gas) conjuntes en equilibri.



Gràfica2. Diagrama de fases del diòxid de carboni.

Un fluid supercrític té la densitat de l'ordre de magnitud de la d'un líquid, mentre que la viscositat s'apropa més a la d'un gas. Per tant, adopta característiques intermitjes d'ambdues fases. Es pot difondre com un gas i dissoldre substàncies com un líquid.

Property	Density (kg/m ³)	Viscosity (cP)	Diffusivity (mm ² /s)
Gas	1	0,01	1-10
SCF	100-800	0,05-0,1	0,01-0,1
Liquid	1000	0,5-1,0	0,001

Taula 8. Propietats dels gasos, fluids supercrítics i líquids.

El procés d'extracció és més ràpid, eficient i selectiu que en comparació amb el mètode d'extracció líquid-líquid, ja que el comportament del fluid com a líquid facilita la dissolució dels soluts i com a gas permet una fàcil separació de la matriu. A continuació es mostra una taula d'avantatges i desavantatges d'aquest mètode d'extracció:

Avantatges	Desavantatges
SFC és molt fàcilment recuperable per la seva volatilitat.	Es necessari utilitzar pressions elevades.
Components amb punt d'ebullició elevats s'extreuen amb temperatures relativament baixes.	La compressió del solvent és un procés complex.
A vegades és l'únic mètode possible d'extracció.	L'equipament és molt car.

Taula 9. Avantatges i desavantatges de l'extracció de fluids supercrítics

4.3. Destil·lació amb vapor:

Dins d'aquest apartat hi ha dues tècniques similars que es podrien incloure en el concepte de destil·lació amb vapor.

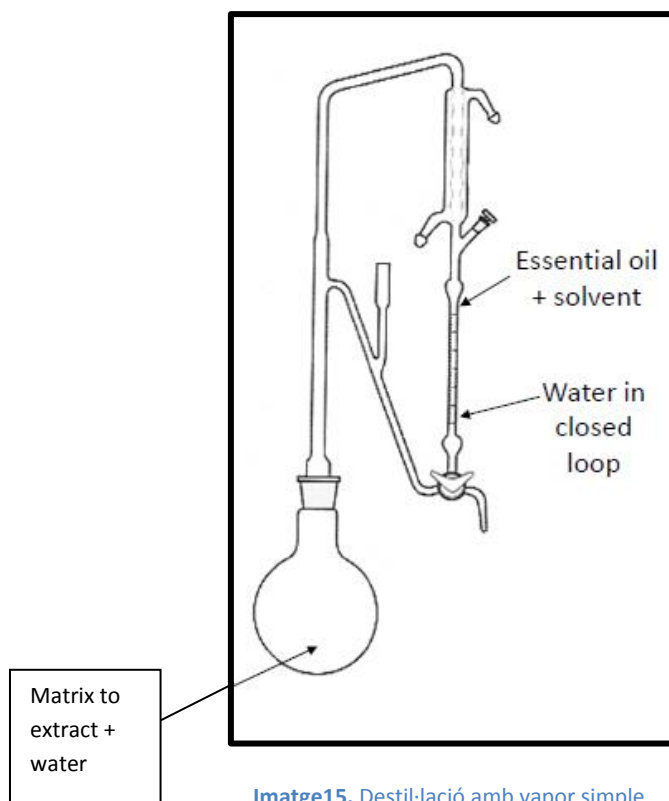
Avantatges	Desavantatges
Equipament accessible econòmicament parlant.	Ús molt selectiu, només per a volàtils.
Vaporització selectiva de l'analit.	Possiblement, calgui una extracció posterior de la destil·lació per eliminar l'aigua, amb la possible pèrdua de components orgànics volàtils.
L'analit es vaporitza a una temperatura inferior de la seva, ja que, es arrossegat pel vapor d'aigua	
S'espera que no es formin artefactes químics.	

Taula 10. Avantatges i desavantatges de la destil·lació amb vapor.

4.3.1. Destil·lació amb vapor simple:

Aquest mètode genera un extracte aquos, que a vegades és necessari que sigui extret amb algun solvent.

El procediment d'extracció consisteix en generar vapor en el flascó on la mostra es continguda. La pressió total del flascó és la suma de la pressió que exerceix l'aigua present en la mostra més la pressió exercida pels COV, en el moment que la pressió total sigui igual a la atmosfèrica, la mescla començarà a destil·lar.



Imatge15. Destil·lació amb vapor simple.

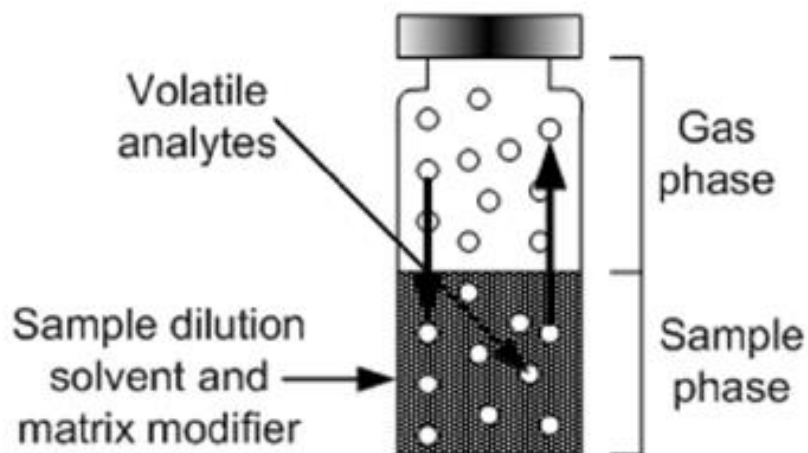
Quan comenci a destil·lar la matriu a extreure i l'aigua, ascendiran pel tub vertical fins a arribar on es troba localitzat el solvent. Un cop que la matriu entri en contacte amb el solvent aquests es solubilitzaran i es crearan dues fases: una aquosa i una altra amb el dissolvent i la matriu.

4.3.2 Mètode Likens-Nickerson (Simultaneous distillation extraction, SDE).

Com aquest és el mètode utilitzat el seu funcionament es comentarà a la part experimental.

4.4.Extracció per espai de cap:

L'objectiu d'aquesta tècnica és capturar els components que estan al voltant de la mostra.



Imatge 16. Mostra d'extracció per espai de cap.

El procediment a seguir en aquest mètode és la introducció del recipient on es continguda la mostra en un bany tèrmic. D'aquesta manera els components volàtils es transfereixen de la fase líquida a la fase gasosa, fins que s'estableixi un equilibri, que serà d'on s'extraurà la mostra. La mostra serà extreta mitjançant una xeringa de gas i serà posteriorment injectada al cromatògraf.

Avantatges	Desavantatges
Estalvi de l'ús dels solvents.	Els components extrets són funció de la temperatura de la mostra.
Quantitat mínima de mostra.	La concentració obtinguda no es la real
No es formen subproductes.	

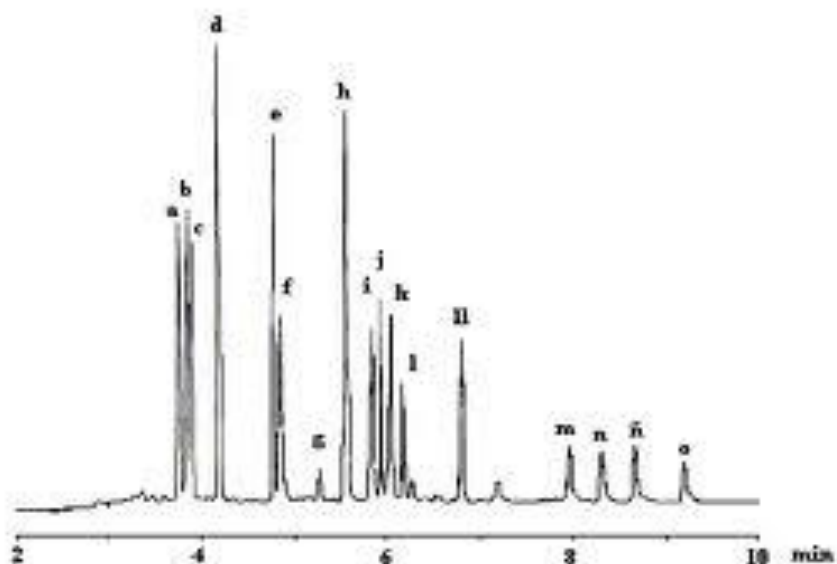
Taula 11. Avantatges i desavantatges de l'extracció per espai de cap.

5. CROMATOGRAFIA DE GASOS:

La cromatografia de gasos és una tècnica molt utilitzada tant qualitativament, com quantitativament, per a la separació dels diversos components químics presents en una mostra.

La separació es basa en la diferència de velocitats de migració entre els diferents components de la mescla. Aquesta es duu a terme mitjançant una fase mòbil gasosa i una fase fixa o estacionària líquida o sòlida sobre una columna o capil·lar. La fase mòbil és un gas que s'encarrega de transportar la mostra al llarg de tota la columna, mentre que la fase fixa és un líquid o sòlid adsorbit a la superfície de la columna de material inert on té lloc la separació.

A continuació es mostra un cromatograma, on es pot observar que aquest diagrama ens aporta informació del temps de retenció i de la concentració relativa de cada component. Aquesta es troba mitjançant el càlcul de l'àrea de sota de cada pic.



Gràfica3. Cromatograma.

Avantatges	Desavantatges
Anàlisi força ràpids	Està limitat a mostres volàtils
Mètode molt eficient	La preparació de la mostra és un procés llarg i complicat
Molt sensible, pot detectar concentracions de ppm i ppb	Requereix de espectrometria de masses (detector dels pics)
Petites quantitats de mostra (μL)	
Mètode no molt car	

Taula 12. Avantatges i desavantatges de la separació per cromatografia de gasos.

Hi ha diversos tipologies de mètodes cromatogràfics: cromatografia en columna o cromatografia plana. Ambdues, comparteixen el funcionament de les fases (mòbil i estacionari).

- Cromatografia en columna: La fase estacionaria està continguda en un tub estret (columna) pel qual es força el pas de la fase mòbil mitjançant pressió o per gravetat.
- Cromatografia plana: La fase estacionaria està sostinguda sobre una placa plana. La fase mòbil es fa circular a través de la fixa per capil·laritat o per gravetat.

En aquest estudi el tipus de cromatografia utilitzada serà la de columna, així doncs, es basarà en aquesta.

Segons la naturalesa de la fase mòbil, es diferencien tres tipologies més:

- Cromatografia de gasos (CG)
- Cromatografia líquida (CL)
- Cromatografia de fluids supercrítics (SFC)

En la taula següent s'observa les especificacions de cada tipologia.

Clasificación de los métodos cromatográficos en columna			
Clasificación general	Método específico	Fase estacionaria	Tipo de equilibrio
Cromatografía de gases (CG)	Gas-líquido (GLC)	Líquido adsorbido o unido a una superficie sólida	Reparto entre gas y líquido
	Gas-sólido	Sólido	Adsorción
Cromatografía líquida (CL)	Líquido-líquido o reparto	Líquido adsorbido o unido a una superficie sólida	Reparto entre líquidos inmiscibles
	Líquido-sólido, o adsorción	Sólido	Adsorción
	Intercambio iónico	Resina de intercambio iónico	Intercambio iónico
	Exclusión por tamaño	Líquido en los intersticios de un sólido polímero	Reparto/tamizado
	Afinidad	Líquido con grupo específico unido a una superficie sólida	Reparto entre líquido superficial y líquido móvil
Cromatografía de fluidos supercríticos (SFC) (fase móvil: fluido supercrítico)		Especie orgánica unida a una superficie sólida	Reparto entre fluido supercrítico y superficie unida

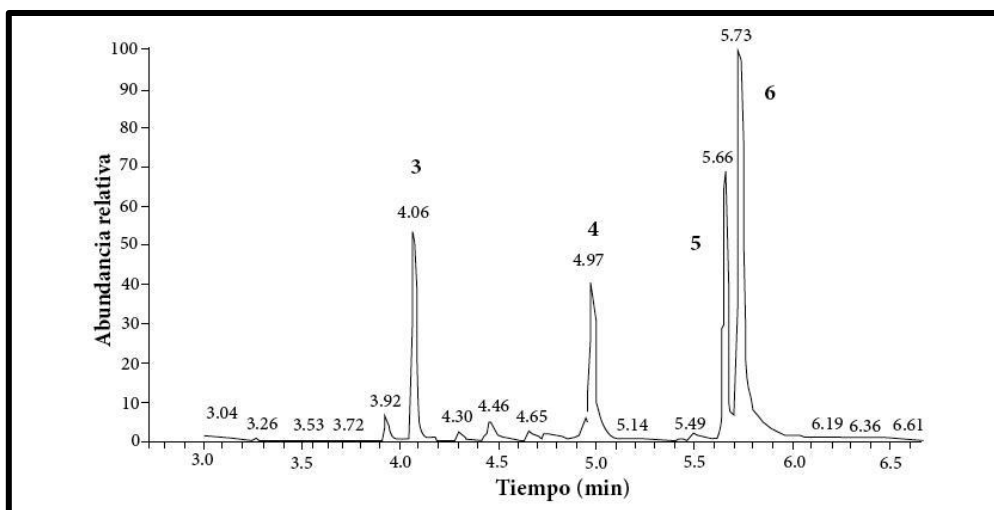
Taula 13. Classificació dels mètodes cromatogràfics en columna.

Hi ha dos tipus de cromatografia de gasos:

- Cromatografia gas-líquid: La fase fixa és un líquid adsorbit a la superfície de la columna.
- Cromatografia gas-sòlid: La fase fixa és un sòlid adsorbit a la superfície de la columna.

5.1 Cromatograma

Un cromatograma és una gràfica que representa la concentració de solut versus al temps d'elució o volum d'elució. Si es col·loca un detector al extrem final de la columna durant l'elució i es representa gràficament la seva senyal en funció del temps, s'obtenen una sèrie de pics, com es pot observar a la figura anterior (b); s'obté el cromatograma corresponent.



Gràfica 4. Cromatograma d'exemple

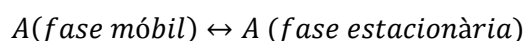
5.2 Variables implicades en el procés

A continuació es descriuran una sèrie de variables que estan implicades en el procés de separació.

5.2.1 Constants de distribució

L'efectivitat de la columna cromatogràfica depèn de la velocitat relativa amb que cadascuna de les dues espècies són eluïdes de la columna. Els valors de velocitat estan determinats per les relacions de les concentracions del solut en cadascuna de les dues fases.

L'equilibri de l'espècie de solut A ve determinat per la següent equació:



La constant de distribució és la constant d'equilibri d'aquesta reacció, definida de la següent manera:

$$K_c = \frac{[A]_{\text{estacionària}}}{[A]_{\text{mòbil}}} = \frac{c_s}{c_m} \frac{[A]_{\text{fase líquida}}}{[A]_{\text{fase gasosa}}}$$

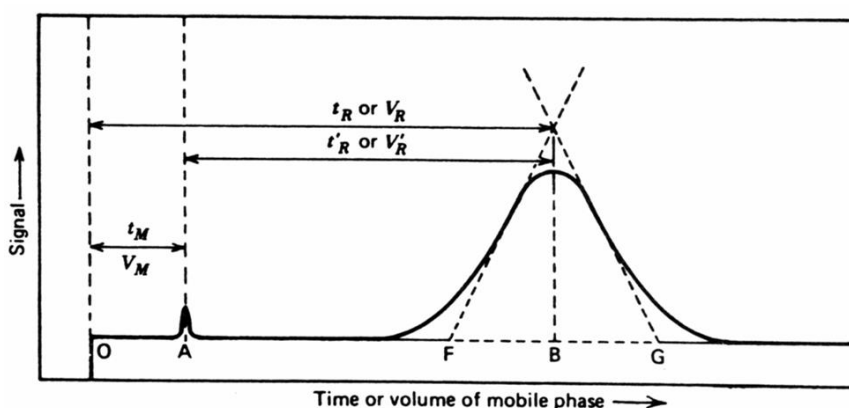
On:

c_s és la concentració del solut a la fase estacionària.

c_m és la concentració del solut a la fase mòbil.

5.2.2 Temps de retenció, temps de retenció ajustat i temps mort

El temps de retenció (t_R) és el temps transcorregut entre la injecció de la mostra i l'aparició d'un pic de solut en el detector de la columna cromatogràfica. A continuació es mostra una gràfica que aclareix el concepte dels 3 temps:



Gràfica 5. Temps de retenció i temps mort.

El temps mort (t_M) és el temps transcorregut entre la injecció de la mostra i l'aparició del primer pic. Ens proporciona una mesura de la velocitat de migració de la fase mòbil. I la diferència entre ambdós temps és el temps de retenció ajustat:

$$t'_R = t_R - t_M$$

On:

t'_R és el temps de retenció ajustat.

t_R és el temps de retenció.

t_M és el temps mort.

5.2.3 Velocitat lineal mitja de la migració del solut i velocitat lineal mitja.

La velocitat lineal mitja de migració del solut és la velocitat amb la que el solut surt de la columna i la seva expressió és la següent:

$$\bar{v} = \frac{L}{t_R}$$

I la velocitat mitja és la velocitat mitja del procés des del moment $t=0$ s fins a l'aparició del primer pic. Per tant, la seva expressió en comptes de tenir al denominador el temps de retenció, aquest serà substituït pel temps mort.

$$u = \frac{L}{t_M}$$

On:

L és la longitud de la columna empaquetada.

t_R és el temps de retenció.

t_M és el temps mort.

5.2.4 Relació entre la velocitat de flux volumètric i velocitat de flux lineal

Experimentalment, en cromatografia, el flux de la fase mòbil es caracteritza per la velocitat de flux volumètric a la sortida de la columna (F (cm^3/min)). Així doncs, per a una columna tubular oberta, F està relacionat amb la velocitat a la sortida de la columna u_0 .

$$F = u_0 * A = u_0 * \pi r^2$$

On:

A és l'àrea transversal del tub.

u_0 és la velocitat lineal a la sortida de la columna

Mentre que per una columna empaquetada com no tot el volum està disponible per al líquid es modifica l'equació anterior afegint-li la porositat (ϵ) de la columna. Així doncs, quedaria de la següent manera:

$$F = u_0 * A * \epsilon = u_0 * \pi r^2 * \epsilon$$

On ϵ és la fracció del volum total de la columna disponible per al líquid.

5.2.5 Relació entre la velocitat de migració i la constant de distribució

Per a relacionar la velocitat de migració de un solut amb la constant de distribució s'expressa la velocitat com una fracció de la velocitat en la fase mòbil:

$$\bar{v} = u * \text{fracció de temps que passa el solut a la fase mòbil}$$

Aquesta fracció de temps que passa el solut a la fase mòbil es pot substituir per la relació de mols de solut respecte a mols totals de solut.

$$\bar{v} = u * \frac{\text{mols de solut en la fase mòbil}}{\text{mols totals de solut}}$$

Els mols de solut es poden expressar com a la concentració molar de solut a la fase mòbil multiplicat per el seu volum i de la mateixa manera s'expressaran els mols totals de solut. De manera que:

$$\bar{v} = u * \frac{c_M V_M}{c_M V_M + c_S V_S} = u * \frac{1}{1 + c_S V_S / c_M V_M}$$

Per últim, la constant de distribució és c_S/c_M així que farem la última substitució per a poder relacionar els dos conceptes.

$$\bar{v} = u * \frac{1}{1 + K_c V_S / V_M}$$

On K_c és la constant de distribució.

5.2.6 El factor de retenció

El factor de retenció (k_A) és un paràmetre experimental important, ja que s'utilitza per comparar velocitats de migració de soluts en columnes. És la quantitat de temps que passa el solut a la fase estacionària respecte amb el temps que passa a la fase mòbil.

Per exemple, per a un solut A el factor de retenció es descriu com:

$$k_A = \frac{K_A V_S}{V_M}$$

On:

k_A és el factor de retenció del solut A.

K_A és la constant de distribució del solut A.

La substitució de l'equació anterior a la del factor de retenció, quedaria de la següent manera:

$$\bar{v} = u * \frac{1}{1 + k_A}$$

El següent pas és substituir la velocitat mitja de migració del solut i la velocitat mitja, per les seves expressions anteriorment deduïdes.

$$\frac{L}{t_R} = \frac{L}{t_M} * \frac{1}{1 + k_A}$$

Reordenant l'equació, s'obté:

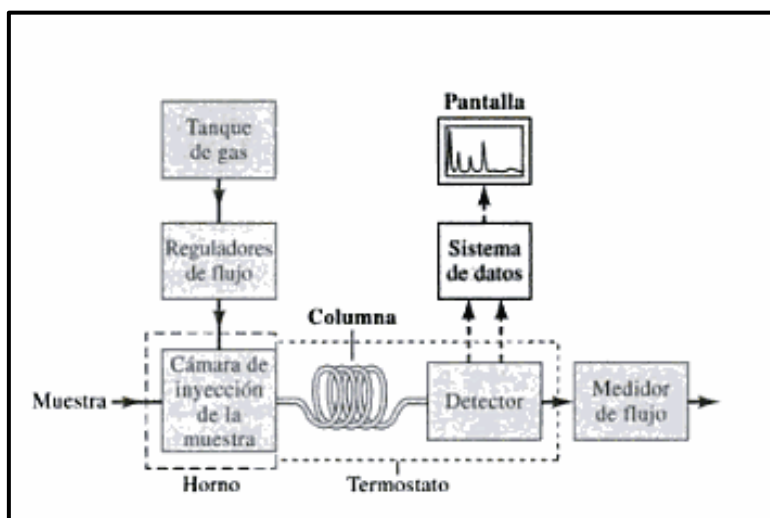
$$k_A = \frac{t_R - t_M}{t_M} = \frac{t'_R}{t_M}$$

Com s'observa en la gràfica 4, el temps mort i el temps de retenció s'obtenen molt fàcilment a partir del cromatograma, així que ens facilita el càlcul del factor de retenció (k_A).

Si el factor de retenció és molt menor que la unitat vol dir que el solut surt de la columna en un temps pròxim al temps mort. Quan el factor de retenció es major que 20 o 30, els temps d'elució es tornen excessivament llargs. El cas ideal seria tenir factors de retenció entre 1 i 5.

5.3 Instrumentació en cromatografia gas-líquid:

A continuació, es mostra un diagrama de blocs del procés de separació per cromatografia:



Imatge17. Diagrama de blocs cromatografia.

El gas de la fase mòbil s'anomena gas portador, ja que, la seva funció és la de transportar la mostra al llarg de la columna, com s'ha comentat anteriorment. Aquest gas, està conservat en un tanc pressuritzat, per controlar la velocitat de flux del gas és necessari instal·lar reguladors de pressió o flux (Imatge 19). El gas portador no interacciona químicament amb els components de la mostra ni amb els components de la columna (fase mòbil). Aquest ha de ser d'una gran puresa, ja que, el contacte entre impureses com oxigen o aigua amb la fase líquida de la columna poden destruir-la. Els gasos portadors més utilitzats són l'heli, nitrogen i hidrogen. En aquest estudi el gas portador serà l'hidrogen (H_2)

Si s'observa el bloc emmarcat per línies discontinues, s'observa que hi ha la càmera d'injecció de la mostra, que amb el transport del gas portador, arriba a la columna i posteriorment al detector que identifica els components de la mescla, envia la senyal a l'ordinador. Finalment hi ha un mesurador de flux per determinar la quantitat de cada component.

Seguidament, s'estudiaran en més profunditat cadascun dels blocs del cromatògraf:

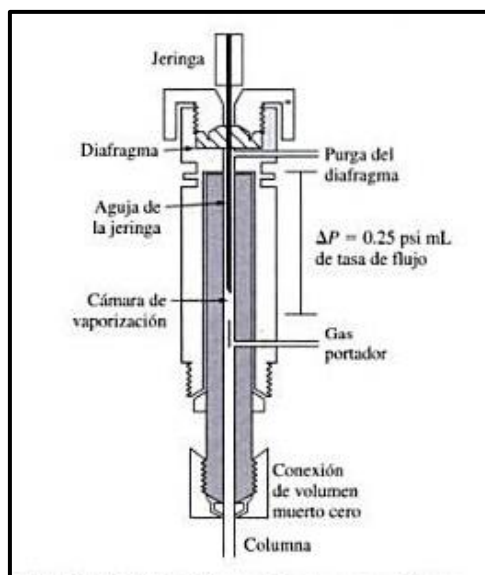
5.3.1 Sistema d'injecció de mostres:

Per a la injecció de la mostra s'utilitzen micra xeringues calibrades (Imatge 20).



Imatge18. Xeringa per a la injecció de mostres.

La xeringa es introduïda al cap de la columna mitjançant un port de mostres, que es manté a uns 50°C per sobre del punt d'ebullició del component menys volàtil, assegurant-nos així, que la totalitat de la mostra ha estat vaporitzada (Imatge 21).

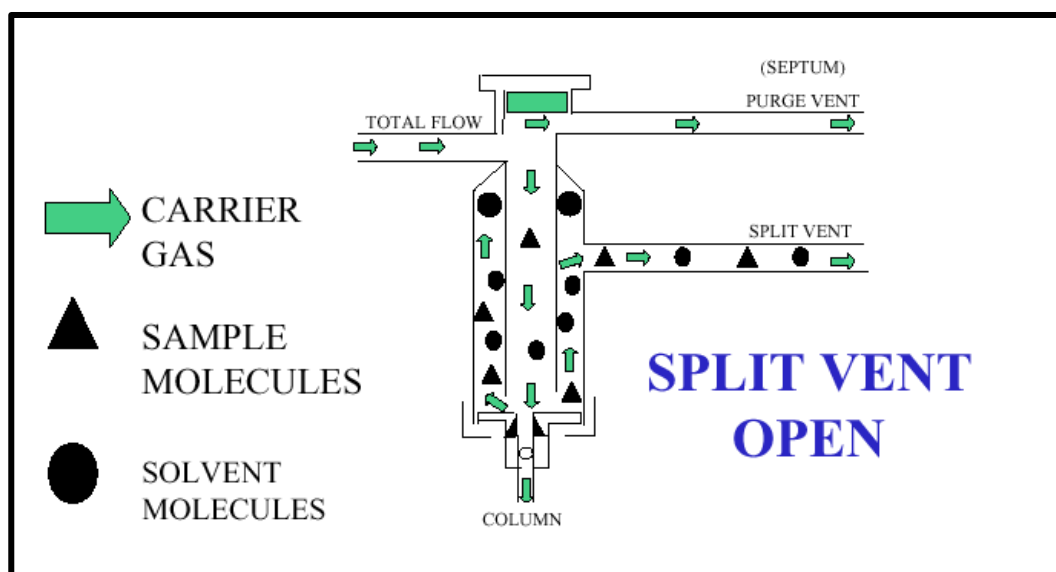


Imatge19. Port de mostres.

Hi han diversos mètodes d'injecció a la columna, però particularment n'estudiarem dos: "Split injection" i "splitless injection".

5.3.1.1 Mètode d'injecció "Split":

L'escenari ideal per a produir-se la injecció és aconseguir una ràpida volatilització i una mescla homogènia de la mostra amb el gas portador. Amb el sistema d'injecció "Split" gairebé tota la mostra passarà pel "Split vent" cap a l'atmosfera i només una petita part de la mostra entrarà a la columna, normalment és un 1% de la mostra (Imatge 20).

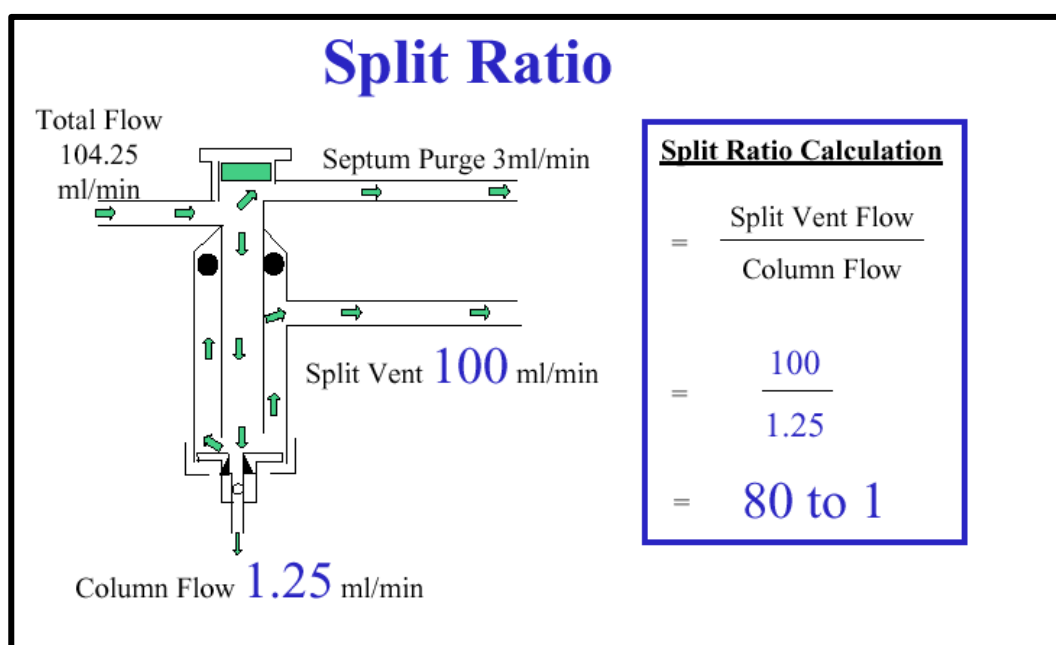


Imatge 20. Sistema d'injecció "Split"

El rati "Split" es determina mitjançant la següent expressió:

$$\text{Split ratio} = \frac{\text{Split Vent Flow}}{\text{Column Flow}}$$

Aquest rati s'utilitza per a controlar d'una manera més eficaç la quantitat d'analit que entrarà a la columna cromatogràfica.



Imatge 21. Sistema de càlcul del rati "split".

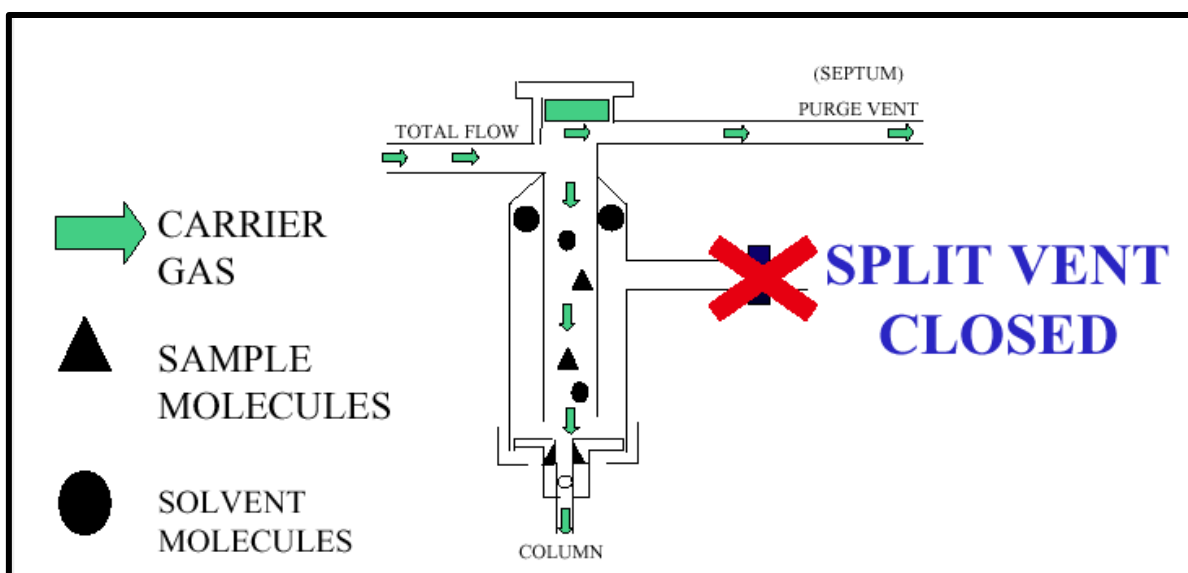
Ratis “split” baixos provocaran un eixamplament dels pics, mentre que ratis més elevats provocaran una discriminació massiva dels analits.

Els valors ideals del rati “Split” oscil·len entre 25 i 200 ml/min. Ha de ser lo suficientment alt per assegurar que els pics siguin estrets, però si es massa petit (10ml/min) llavors els pics s’eixamplaran per la tardança que tindrà la mostra per sortir pel “split vent”. Però un excés en el valor del rati també és perjudicial, ja que perdriem sensibilitat. Quan és excessivament alt, la major part de la mostra surt a l’atmosfera pel “split vent” en comptes d’entrar a la columna, això podria ser útil per a mostres molt concentrades, però en mostres diluïdes perdriem alguns pics.

5.3.1.2 Mètode d’injecció “Splitless”:

A diferència del mètode d’injecció “split”, en aquest la sortida a l’atmosfera esta tancada durant la primera part de la injecció. D’aquesta manera tota la mostra és introduïda a la columna. Aquest mètode es utilitzat per mostres molt diluïdes.

Una cosa a remarcar d’aquest mètode és que el cabal de gas portador és el mateix en el folre que en el de la columna.



Imatge22. Sistema d'injecció "Splitless"

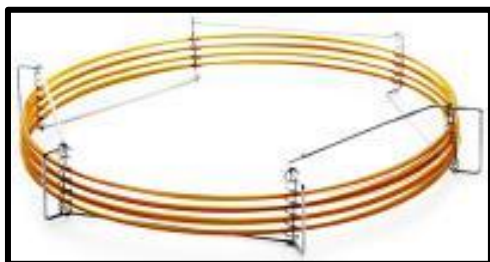
"Split injector"	"Splitless injector"
Molt utilitzat per a mostres concentrades.	Tota la mostra és injectada i vaporitzada
La petita quantitat de mostra utilitzada evita la sobresaturació de l'equip.	Permet la transferència dels components de la mostra al detector.
Discriminació massiva dels components de la mostra (diferent rang de volatilitats)	Per a mostres diluïdes és el millor mètode.
Errors en anàlisis quantitatiu.	Només es pot utilitzar en columnes unides químicament per evitar danys a l'equip.
Només arriben al detector una petita quantitat d'analit.	

Taula14.Comparació entre "Split injector" i "Splitless injector".

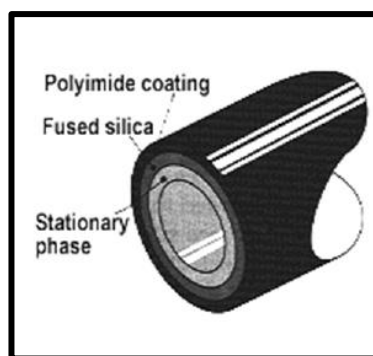
5.3.2 Columna i forn de columna:

Bàsicament hi ha dos tipus de columnes, les empaquetades o les tubulars obertes (capil·lars). Les segones són més ràpides i eficients per aquest motiu són les més utilitzades. Les seves característiques poden ser molt variades, per exemple pel que fa a la longitud n'hi ha de 10 m fins a 100 m. Es fabriquen de acer inoxidable, vidre o tefló entre d'altres.

Es solen enrotllar en serpentins d' un diàmetre d'entre 10-30 cm (Imatge 25) per reduir el seu volum, ja que van dins d'un forn.



Imatge 23. Columna de cromatografia gas-líquid.

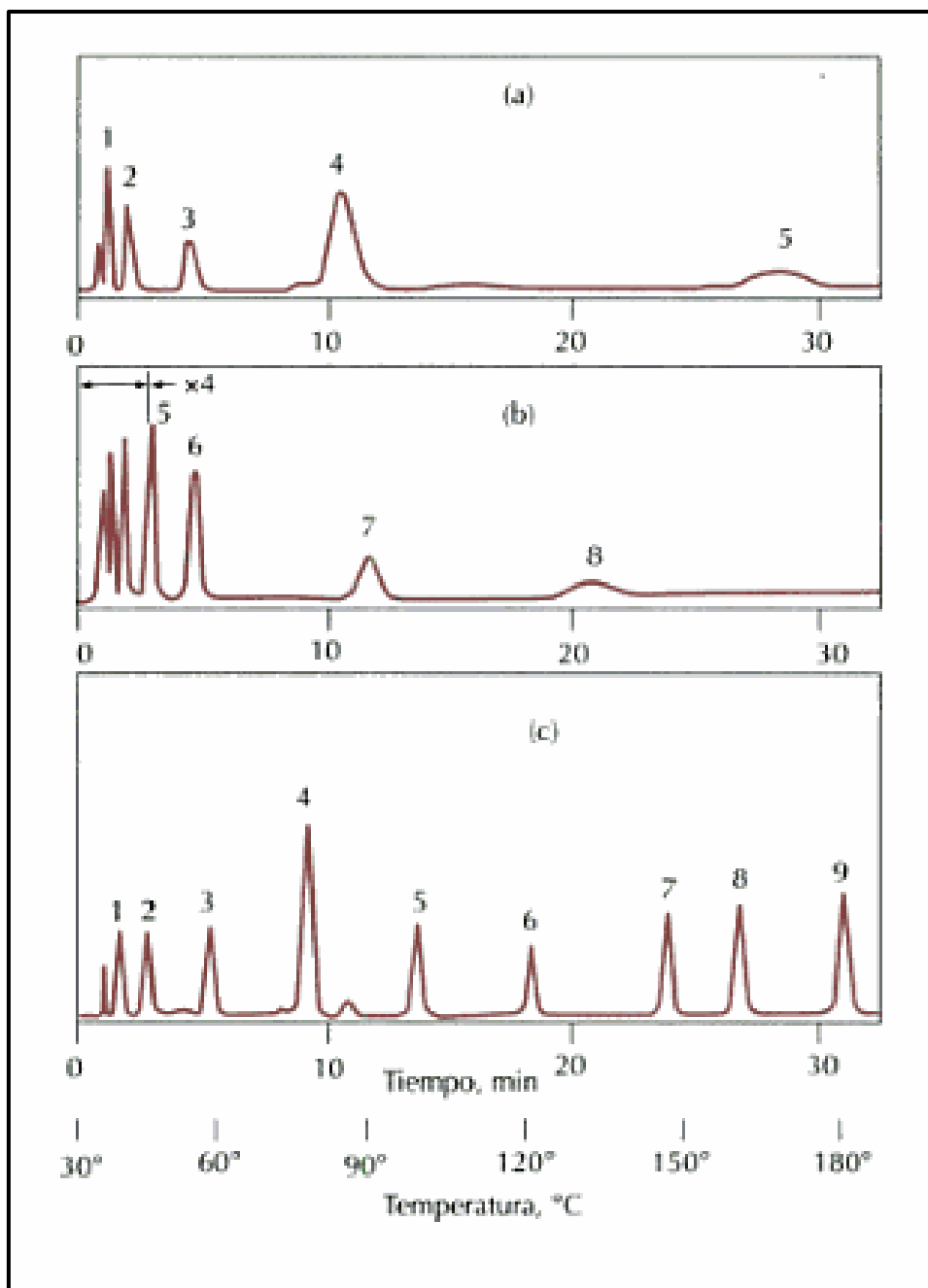


Imatge 24. Columna de cromatografia gas-líquid

Cal remarcar que el paràmetre més important del procés és la temperatura. La temperatura òptima dependrà principalment, del punt d'ebullició de les mostres i del grau de separació necessari.

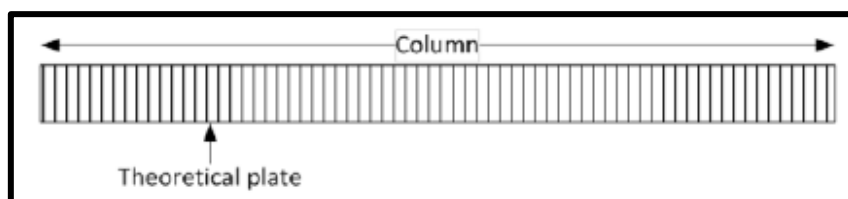
Per a una mostra amb grans diferències de volatilitat entre els seus components, es recomana utilitzar una programació de temperatures. A continuació es mostra la influència de la temperatura en el grau de separació i els components detectats (Gràfica 6).

S'observa que a les corbes per a una temperatura concreta durant tota la separació, hi ha menys pics i es determinen menys components, mentre que amb la programació de temperatura obtenim mes pics i també més definits. Això passa, perquè primer detectem els components més volàtils i a mesura que la temperatura va augmentant es van detectant els menys volàtils.



Gràfica 6. Influència de la temperatura en cromatografia de gasos. Corba a) isotèrmica a 45°C, b) isotèrmica a 145°C i c) programació de temperatures des de 30°C a 180°C.

Per a determinar l'eficiència de la columna es planteja una teoria de model de plats, que suposa que la columna està dividida en un gran nombre de capes separades (plats teòrics). L'analit durant la separació cromatogràfica es mou d'un plat al següent.



Imatge 245. Columna dividida en plats teòrics.

L'eficiència esta molt aproximada al valor "HETP, HeightEquivalent to a theoreticalplate".

$$HETP = \frac{L}{N}$$

On:

L és la longitud de la columna.

N és el nombre de plats teòrics.

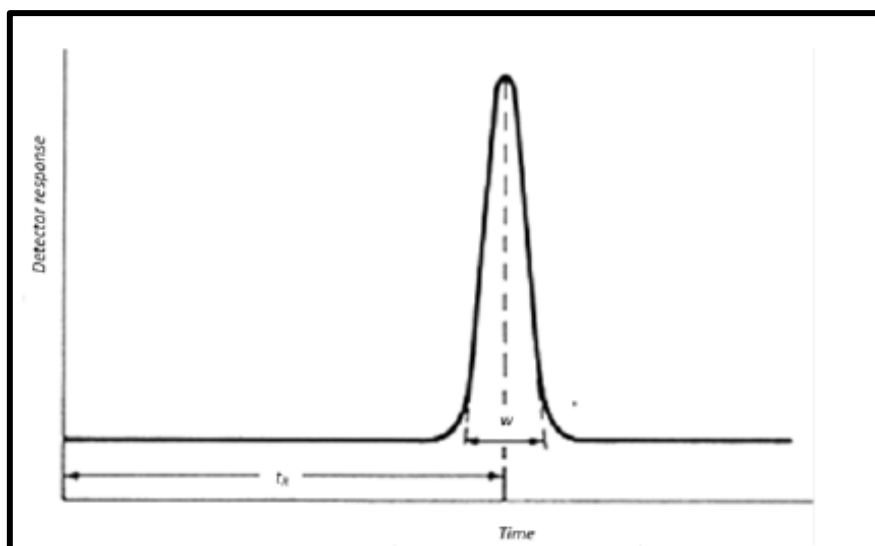
Per a calcular el nombre de plats teòrics, la següent equació és utilitzada (Gràfica 7):

$$N = \frac{5,5 * t_R^2}{w_{1/2}^2}$$

On:

t_R és el temps de retenció del pic.

W és l'amplada del pic.



Gràfica 7. Cromatograma per determinar el temps de retenció i l'amplada del pic.

La columna es comporta com si tingués diferent nombres de plats teòrics per als diferents analits de la mostra.

5.3.2.1 Resolució d'una columna

La resolució de dos components A i B esta definida per la següent equació:

$$R_S = 2 * \left(\frac{(t_R)_B - (t_R)_A}{(W_A + W_B)} \right)$$

On:

t_R és el temps de retenció de cadascun dels components.

Wés l'amplada de cadascun dels pics.

Un valor per a una bona separació seria de $R_s = 1,5$; per valors superiors a 1,8 ens indica una separació excessiva entre els pics.

5.3.2.2 Com triar la columna adient?

El primer pas és centrar-se en triar la fase estacionària, ja que, hi ha diferències fisicoquímiques entre els components injectats a la columna que poden interactuar amb la fase estacionària. Per a fer-ho s'ha de tenir en compte la polaritat de la fase, i si les fases seran unides o no unides etc. També s'ha de recordar el principi que "similars dissolen a similars".

Seguidament passarem a la tria fisicoquímica de la columna, en aquest sentit es tindran en compte dos conceptes l'eficiència de la columna (plats teòrics), com s'ha comentat anteriorment i la quantitat de mostra injectada.

També s'ha de tenir en compte l'espessor del film. Disminuint l'espessor s'aconsegueixen pics més estrets. Per a analits amb alts punts d'ebullició s'utilitzen espessors d'entre 0,10 i 0,25 μm .

Per últim, la longitud de la columna afecta al temps de duració de l'anàlisi i també a la resolució obtinguda. Una columna més llarga afavorirà a la resolució d'aquesta, però allargarà el temps de l'anàlisi i a més també serà necessària més pressió per transportar els analits a través de la columna.

5.3.3 Detector

Hi ha diversos detectors com per exemple, ionització de flama, conductivitat tèrmica, captura electrònica, espectròmetre de masses, etc.

Les característiques d'un detector òptim són les següents:

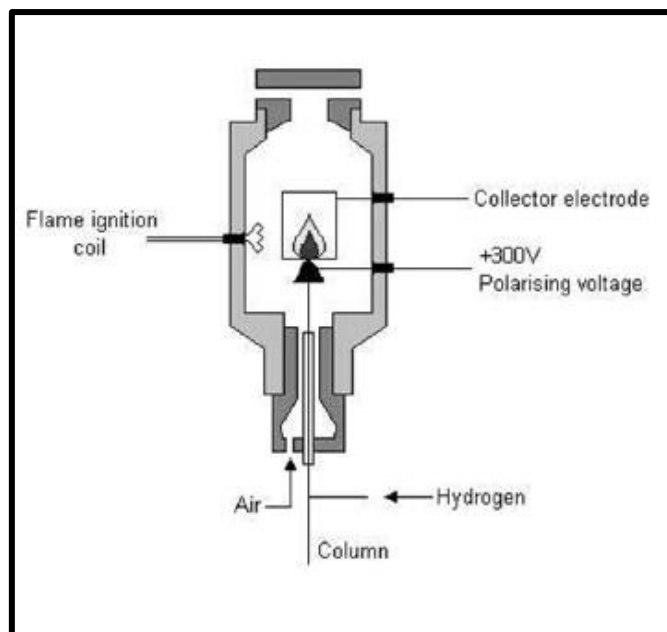
- Sensibilitat adequada: Generalment, entre un interval de 10^{-8} a 10^{-15} grams de solut per segon.
- Bona estabilitat i reproductibilitat.
- Gran interval de temperatura, des de T_{ambient} fins a 400°C , en alguns casos pot ser superior a aquest valor.
- Temps de resposta mínim.
- Senzill de utilitzar.
- La mostra ha de seguir intacte després de la detecció.

A continuació es comenten alguns detectors utilitzats.

5.3.3.1 Detector de ionització de flama

El detector de ionització de flama és un dels més utilitzats i versàtils. Bàsicament és un cremador d'hidrogen/oxigen on es mescla l'efluent de la columna (gas portador i analit) amb l'hidrogen (Imatge 27). Un cop que s'ha produït la mescla, s'encén mitjançant una espurna elèctrica, produint-se una flama d'alta temperatura. La majoria de compostos orgànics produeixen ions i electrons quan es pirolitzen a la temperatura d'una flama d'hidrogen/aire. La detecció dels ions produïts consisteix en la monitorització de la corrent que es produeix al captar les càrregues. Aquesta recol·lecció s'aconsegueix al aplicar centenars de volts entre la

punta de l'encenedor i l'elèctrode col·lector, col·locat a sobre de la flama. La corrent resultant es mesura amb un pic amperímetre.



Imatge 256. Detector de ionització de flama.

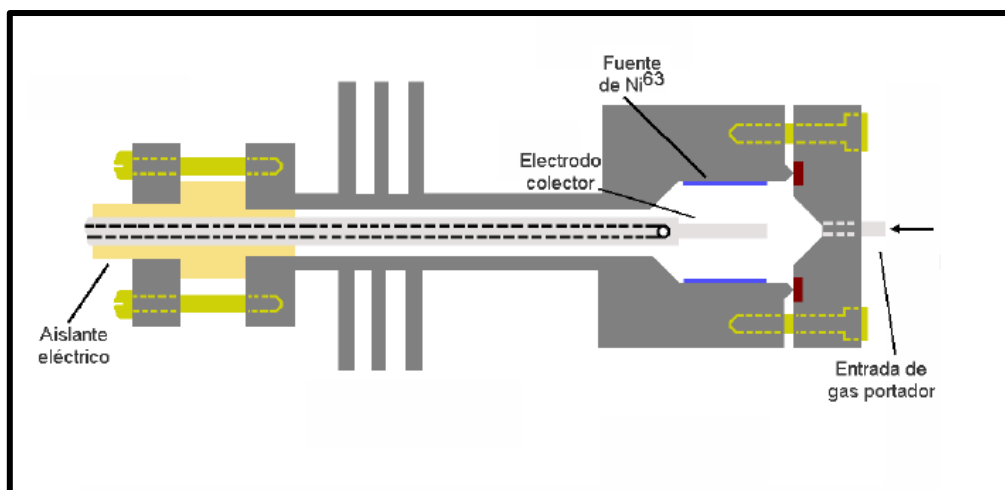
Aquest detector respon al nombre d'àtoms de carboni que entren per unitat de temps, de manera que és un dispositiu sensible a la massa, però no a la concentració. Com a conseqüència aquest detector té una avantatge important i és que els canvis de velocitat de flux de la fase mòbil no afecten en la resposta del detector.

Alguns grups funcionals com el carbonil, alcohol, halògens i amines produeixen pocs ions en flama, a més el detector no és sensible a gasos no combustibles com el CO_2 , SO_2 i NO_x . Gràcies a aquestes propietats fan que aquest detector sigui útil per l'anàlisi de mostres orgàniques, tot i que estiguin contaminades amb aigua, òxids de nitrogen i sofre.

Posseeix d'una gran sensibilitat (10^{-13} g/s), un interval gran de resposta lineal (10^7) i un nivell baix de soroll (interferències). Una de les desavantatges d'aquest mètode és que es destructiu. Un cop realitzat l'anàlisi la mostra s'ha perdut.

5.3.3.2 Detector de captura electrònica.

En aquest detector, el eluent de la columna passa per un emissor de radiació beta, usualment níquel 63. Un electró del emissor causa la ionització del gas portador i la producció d'una corrent d'electrons. Aquest procés genera una corrent constant entre un parell d'elèctrodes en absència de espècies orgàniques, però quan es detecten espècies orgàniques que continguin grups funcionals electronegatius, que tendeixen a capturar electrons, la corrent disminueix molt. Els compostos del tipus dels halògens peròxids, quinones, i grups nitro es detecten amb elevada sensibilitat, mentre que no es sensible a alcohols, amines i hidrocarburs.



Imatge26. Detector de captura electrònica.

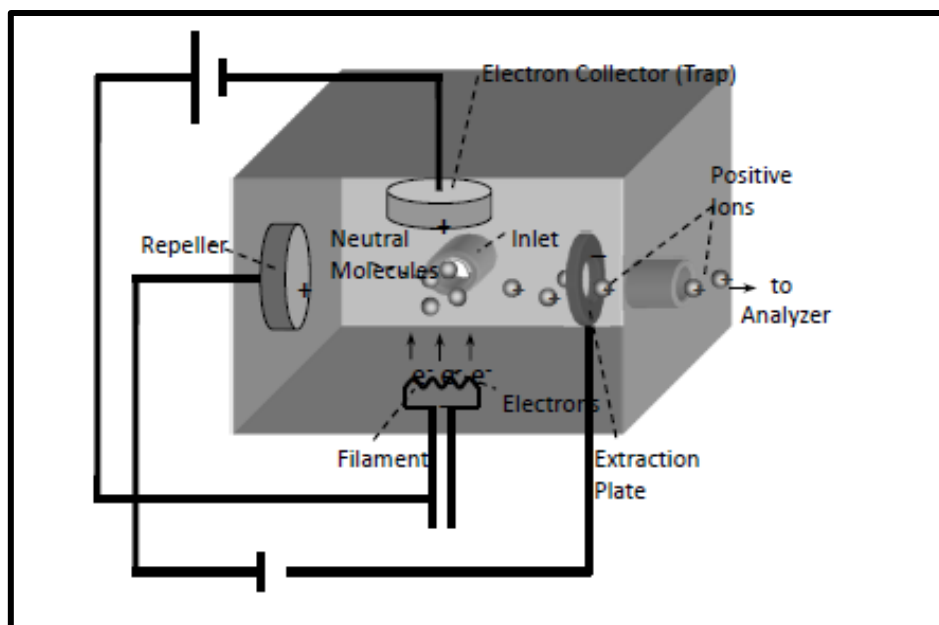
En aquest estudi es treballarà amb cromatografia gas-líquid de columna, amb espectrometria de masses. Així que ens centrarem en aquest últim detector.

5.3.3.3 Espectròmetre de masses.

L'espectròmetre de masses és el detector utilitzat en aquest estudi, així que es tractarà independentment en el següent punt.

6 ESPECTROMETRIA DE MASSES.

L'espectròmetre de masses mesura la relació massa/carrega (m/z) dels ions que es produeixen a partir de la mostra. S'ha de comentar que l'espectrometria de masses és una tècnica tant qualitativa com quantitativa, permet conèixer exactament la quantitat de cadascun dels components presents en una mostra problema. Es pot utilitzar per mostres en qualsevol dels tres estats de matèria (sòlid, líquid i gasos).



Imatge27. Font d'ionització d'electrons.

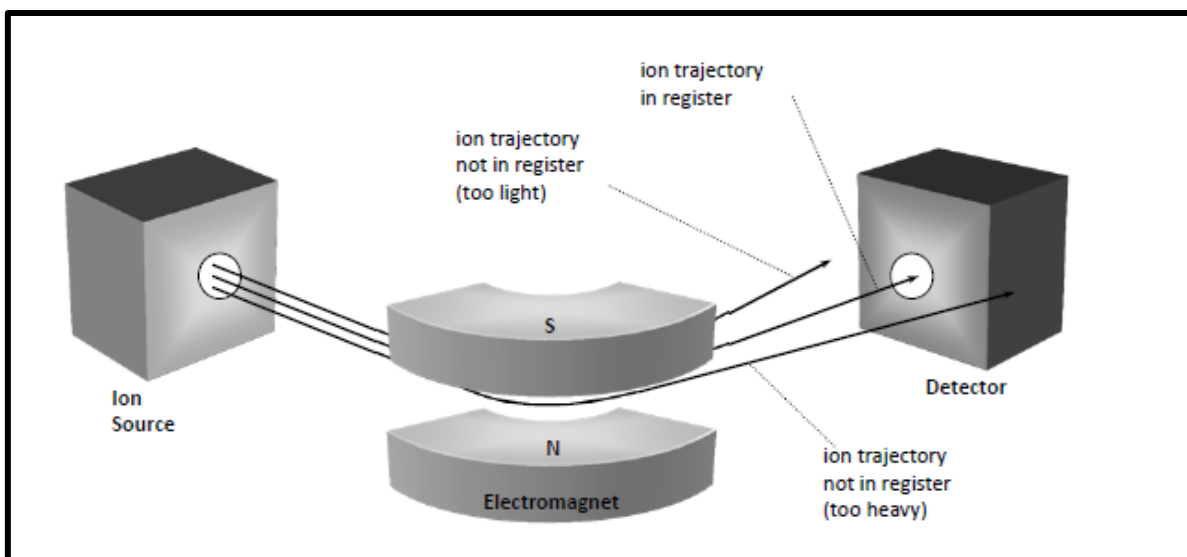
Un cop entra la mostra al detector, per aplicació de voltatge es trenquen les molècules en trossos més petits i fins i tot en ions. Llavors, com s'observa a la figura gràcies a les dues plaques de diferent polaritat es posicionen els ions, per atracció o repulsió. I els ions positius entren a l'anàlitzador.

A continuació es mostra un exemple de reacció que tenen lloc quan es produeix la ionització. Per incidència electrònica es trenca la molècula en un ió positiu i un electró. Per tant, queda el ió positiu de la molècula i per altra banda els dos electrons.

Procés ionització: $M + e^- \rightarrow M^+ + 2e^-$

Un cop transcorregut aquest procés els ions positius entren a l'anàlitzador de massa. D'anàlitzadors de massa s'utilitzen dos, el analitzador de massa de sector magnètic i el filtre de ions quadrupol.

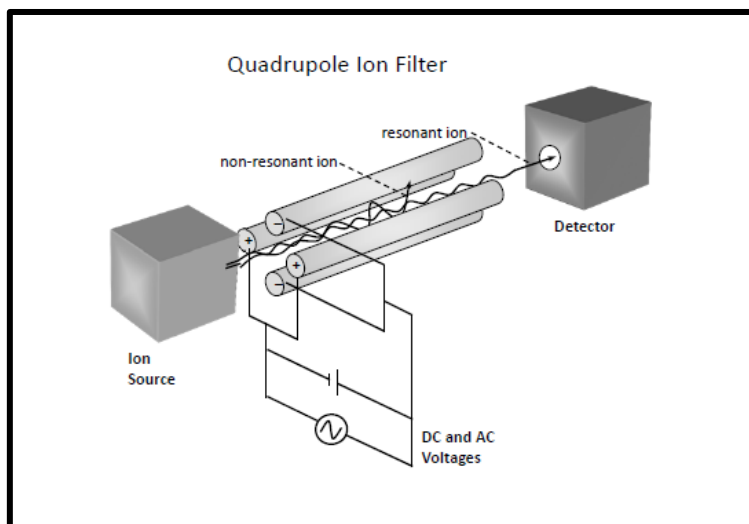
El primer d'aquests utilitza un camp elèctric i magnètic per a modificar el camí i la velocitat de les partícules carregades. Les trajectòries dels ions són dependents de la seva relació massa/càrrega, per exemple, els ions més carregats seran més desviats dels que ho estan menys.



Imatge28. Analitzador de massa de sector magnètic.

El analitzador de massa de filtre de ions quadrupol, utilitza camps elèctrics per a estabilitzar o desestabilitzar selectivament els ions que passen per una freqüència de ràdio (Camp quadrupol). Actua com un filtre selectiu de massa.

Aquest analitzador de masses consta de quatre rodets com s'observa a la imatge següent. Els rodets oposats es connecten amb voltatges de corrent continua i radiofreqüències. L'ajust correcte del voltatge aplicat causa la creació d'un trajecte estable per als ions cap al detector. L'espectre de masses s'obté de realitzar un escombrat dels voltatges aplicats als rodets.



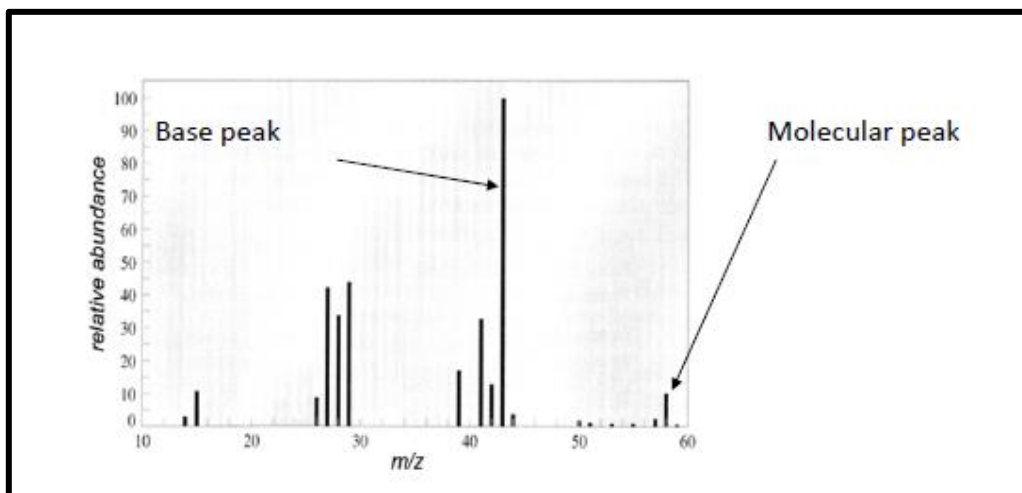
Imatge29. Analitzador de massa per filtre de ions quadrupol.

Cal remarcar que l'espectròmetre de masses generarà un espectre de masses per a cadascun dels components purs separats prèviament a la columna cromatogràfica i que el cromatograma s'obté de tota la corrent iònica generada.

El detector utilitzat és l'analitzador de massa per filtre de ions quadrupol.

6.1 Espectre de masses

L'espectre de masses és la representació gràfica del senyal de intensitat versus la relació massa/càrrega del ió en qüestió.



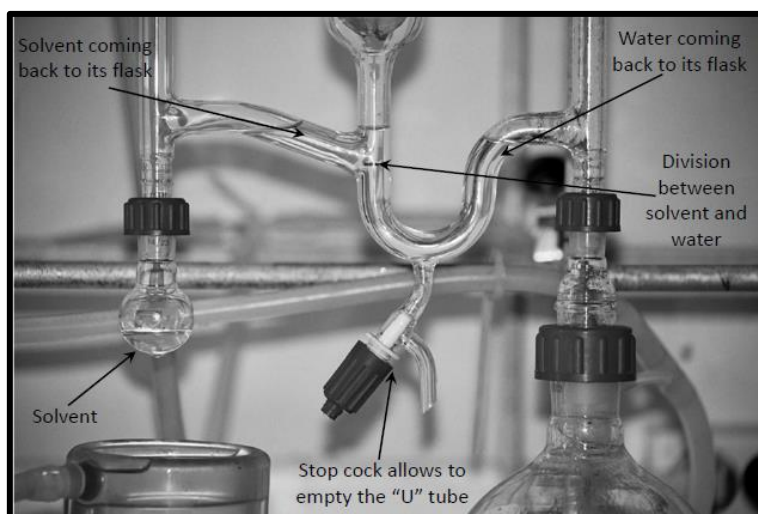
Gràfica8. Espectre de masses.

Un cop s'observa un espectre de masses es poden distingir fonamentalment tres tipus de pics (moleculars, pics de base, i fragments iònics). El pic molecular és aquell que ens permeten saber el pes molecular de la molècula sencera, normalment és l'últim pic. El de base és el pic més alt, que normalment indica per on la molècula tendeix a trencar-se. I per últim els fragments iònics són els que provenen del trencament de la molècula en alguns àtoms o grup d'àtoms.

Per interpretar els espectres més senzills s'han de tenir algunes normes. Cal a dir que la seva complexitat és immensa i per a poder desxifrar un espectre de masses de substàncies més complicades que els hidrocarburs lineals requereix de molt temps de dedicació i experiència en el camp. Però per a poder determinar alcans i alguns alcohols, hi ha dues normes que funcionen bastant bé.

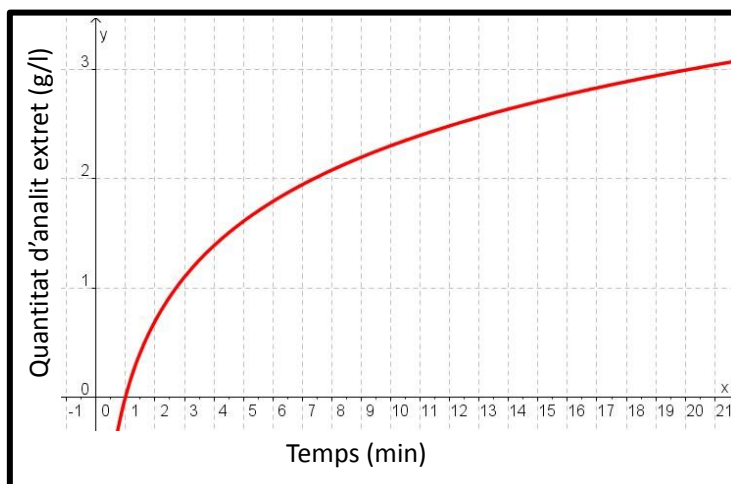
La primera és que com el pes molecular del grup CH_2 és de 14g/mol, quan la molècula es trenqui s'obtidran pics a cada 14 unitats de diferència i això indicarà la presència d'un alcà. Alguna altra recomanació per identificar alcohols, és que el pic molecular dels alcohols és realment petit, però si a 18 unitats per sota es troba un pic gran es podria determinar que la molècula és un alcohol.

A la següent imatge s'observa millor en detall la part de la U.



Imatge 31. Detall de l'aparell Lickens-Nickerson.

Cal comentar que el procés d'extracció es pot representar amb una gràfica exponencial, és a dir al principi de l'extracció el procés anirà relativament ràpid i s'extraurà molta quantitat de mostra, però a mesura que avança el temps cada cop s'extrauran menys components orgànics volàtils.



Gràfica9. Exponencial (quantitat d'analit extret vs temps)

7.2. Descripció teòrica del procés d'anàlisi per cromatografia i espectrometria de masses.

La descripció de la injecció de mostra s'ha realitzat de la pàgina 35 a la 39, s'ha realitzat en mode split. I la descripció relacionada amb l'espectrometria de masses està situada de la pàgina 46 a la 49.

S'ha d'afegir les condicions del procés:

Condicions del procés	
Condicions del forn de columna (cromatògraf)	
Temperatura inicial	50°C
Temps inicial	1 min
Rampa de temperatura	5°C/min
Temperatura final	310°C
Condicions de injecció de la mostra	
Mode	Split
Split	5:1
Condicions de ionització (espectròmetre de masses)	
Mètode	Impacte electrònic
Temperatura	200°C
Temperatura de interfase (Cromatògraf- Espectròmetre de masses)	280°C
Rang dels espectres	35-350 g/mol

Taula 15. Condicions del procés.

Condicions columna del cromatògraf	
Marca i Model	Factor Four, VF5 ms
Longitud	30 m
Diàmetre interior	0,25 mm
Fase estacionària	0,25µm
Fase mòbil	Heli

Taula 16. Característiques columna.

Com s'observa a la taula el rang dels espectres és de 35 a 350g/mol, és a dir, que les substàncies químiques que tinguin un pes molecular fora d'aquest rang no es detectaran com per exemple l'aigua.

El pentà no es detecta degut a que el registre de components s'inicia als 5 minuts de la injecció, i es volatilitza abans de que comenci el registre.

Seguidament, es mostra una imatge de l'equip utilitzat.



Imatge32. Equip de cromatografia de gasos, espectrometria de masses i processador de les dades.

7.3 Procediment

7.3.1 Preparació de la mostra:

La preparació de la mostra és bàsicament ratllar la poma, amb la pell i tot per no perdre components importants.

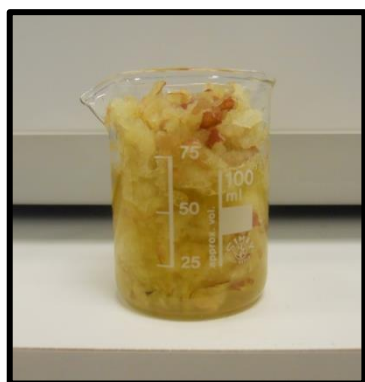
- Primer de tot, es neteja el rallador amb dissolvent (acetona) per eliminar qualsevol resta de menjar que ens contaminaria els resultats.
- Després es posar a l'estufa per eliminar el dissolvent.
- Tot seguit, es procedeix al ratllament de la poma. (Fuji i Golden)



Imatge33. Poma Fuji utilitzada.



Imatge34. Poma Golden utilitzada



Imatge35. Poma Fuji ratllada



Imatge36. Poma Golden ratllada

- Un cop ratllada es disposa en un vas de precipitats (100mL) i es fa una pesada de la mostra.

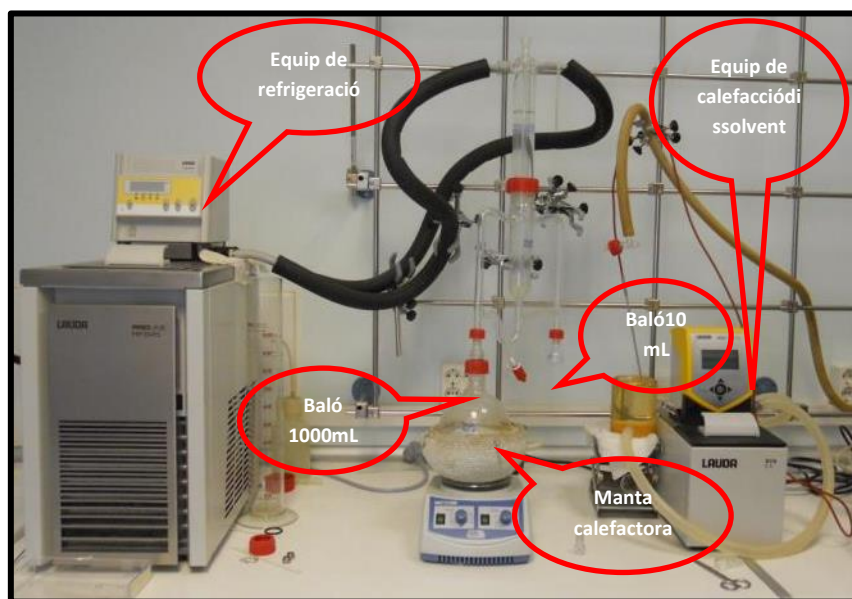
Tipus poma	Pes mostra (g)
Poma Fuji	180,582
Poma Golden	181,243

Taula 17. Quantitat de mostra per a cadascuna de les extraccions.

- I s'introdueix al baló, seguidament s'afegeix mig litre d'aigua ultra pura. Amb l'equip prèviament net.

7.3.2 Preparació de l'equip:

L'equip de Likens-Nickerson utilitzat al laboratori és el que es mostra a la següent imatge.



Imatge37.Equip Lickens-Nickerson complet.

Per a preparar l'equip, l'únic que s'ha de realitzar és la destil·lació de dissolvent net en el baló gran. De manera que quan el dissolvent es vagi evaporant passarà per tot l'equip de vidre eliminant qualsevol tipus de contaminant d'assajos realitzats anteriorment.

- Disposar el dissolvent triat al baló, seguidament activar l'agitació i finalment l'escalfament.
- Un cop realitzat això durant un temps prudencial (3 hores) es buida el baló i ja es pot iniciar un nou assaig.

7.3.3. Procediment de l'extracció:

Un cop net l'equip de vidre ja es pot procedir a l'extracció dels components volàtils. La preparació de l'extracció es comenta a continuació:

- Primer de tot s'introdueix el dissolvent al baló de 10 mL.
- Seguidament, es regula l'alçada del bany tèrmic del dissolvent, per a tal de poder introduir el baló petit dins el bany.

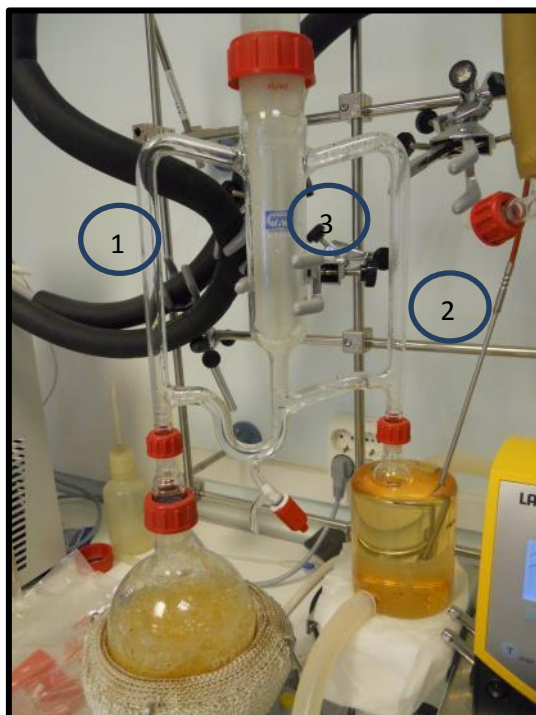


Imatge38. Baló petit amb dissolvent introduït al corresponent bany tèrmic

- Es programa l'equip de calefacció del dissolvent a 55°C. (El líquid del bany maria és polietilenglicol 400).
- La següent programació a realitzar és la de l'equip de refrigeració del refrigerant. En aquest cas a 2°C.
- A continuació s'instal·la el baló amb la mostra i el mig litre d'aigua ultra pura a l'aparell. S'activa l'agitació a 300 rpm i l'escalfament al 80%. Es recomana un cop la mescla comenci a destil·lar baixar la potència de l'escalfament.
- Aquests passos han sigut necessaris per a començar l'extracció, que estarà en marxa quatre hores.
- Un cop finalitzada s'haurà de realitzar un altre cop la neteja de l'equip per evitar contaminacions no desitjades.

7.3.4. Dades recollides durant les extraccions:

A continuació es mostren unes fotos realitzades mentre l'extracció anava avançant.



Imatge39. Extracció poma Golden durant l'assaig.

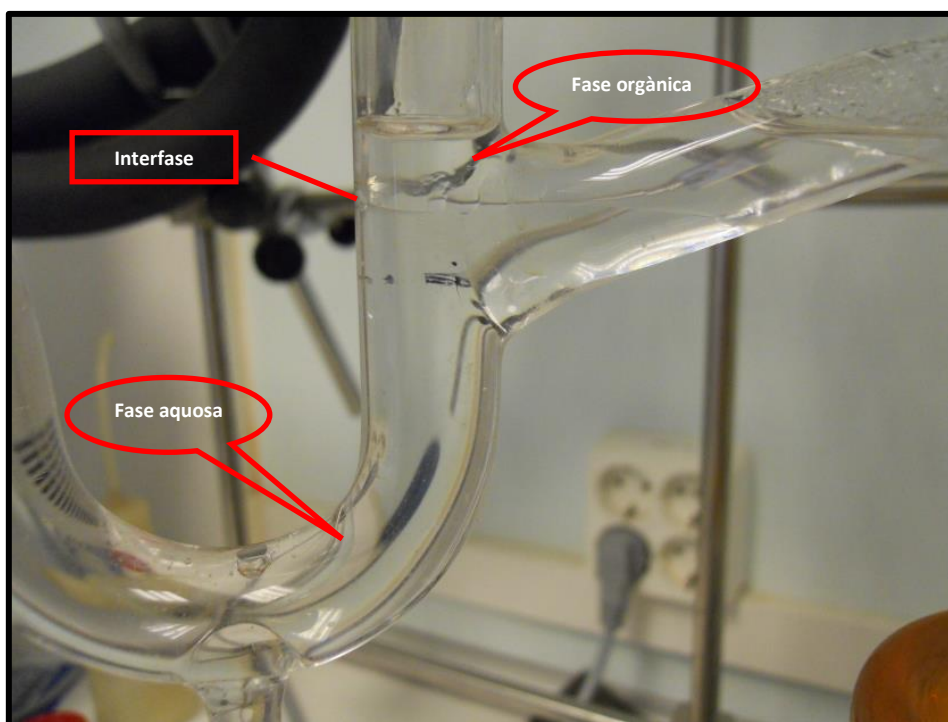
A la imatge 37 s'observa la destil·lació en marxa, on es veu al baló gran la mostra i l'aigua bullint. Com s'ha explicat anteriorment, la mostra ascendirà pel tub 1 i el mateix passarà amb el dissolvent, ubicat al baló petit, que ascendirà pel tub 2. Quan ambdós entrin al tub 3 condensaran per l'acció del refrigerant i començaran a descendir per aquest tub. Un cop descendeixin a la "part en forma de u" es formaran dues fases una aquosa i una orgànica, d'aquesta manera es separa l'aigua dels components orgànics volàtils. La interfase creada es pot observar a la imatge 39. La imatge 37 i 38 són dues fotos en detalls del baló de 1000 mL durant cadascuna de les extraccions.



Imatge40. Extracció poma Fuji



Imatge41. Extracció poma Golden



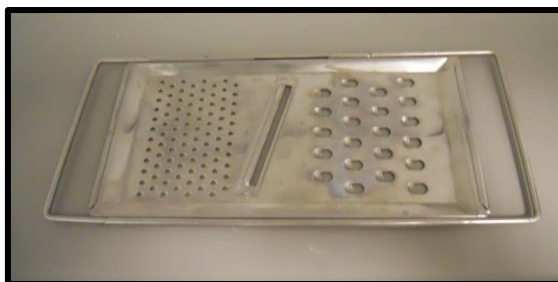
Imatge42. Interfase.

7.4 Material i reactius utilitzats

7.4.1 Material



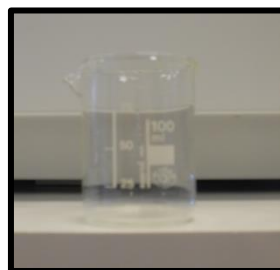
Imatge 43. Balança analítica



Imatge 44. Ratllador.



Imatge 45. Espàtula

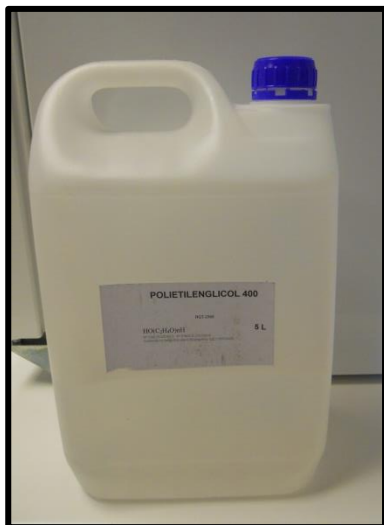


Imatge 46. Vas de precipitats 100mL

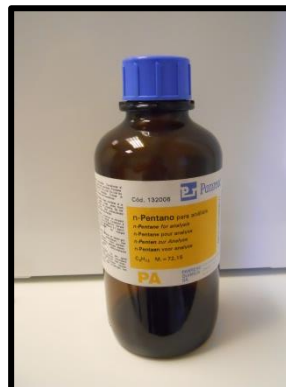


Imatge 47. Estufa

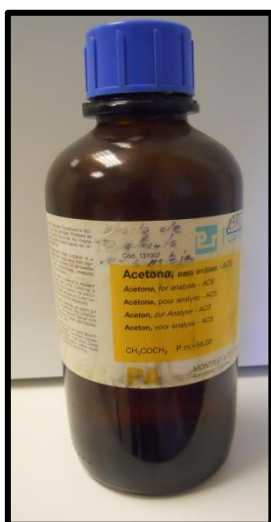
7.4.2 Reactius



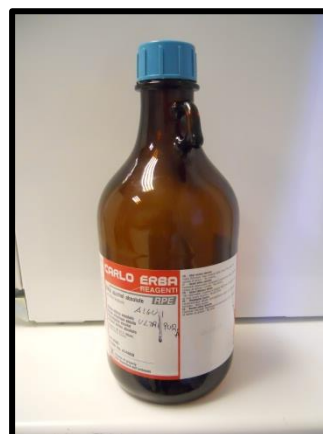
Imatge 48. Polietilenglicol 400.



Imatge 49. Pentà



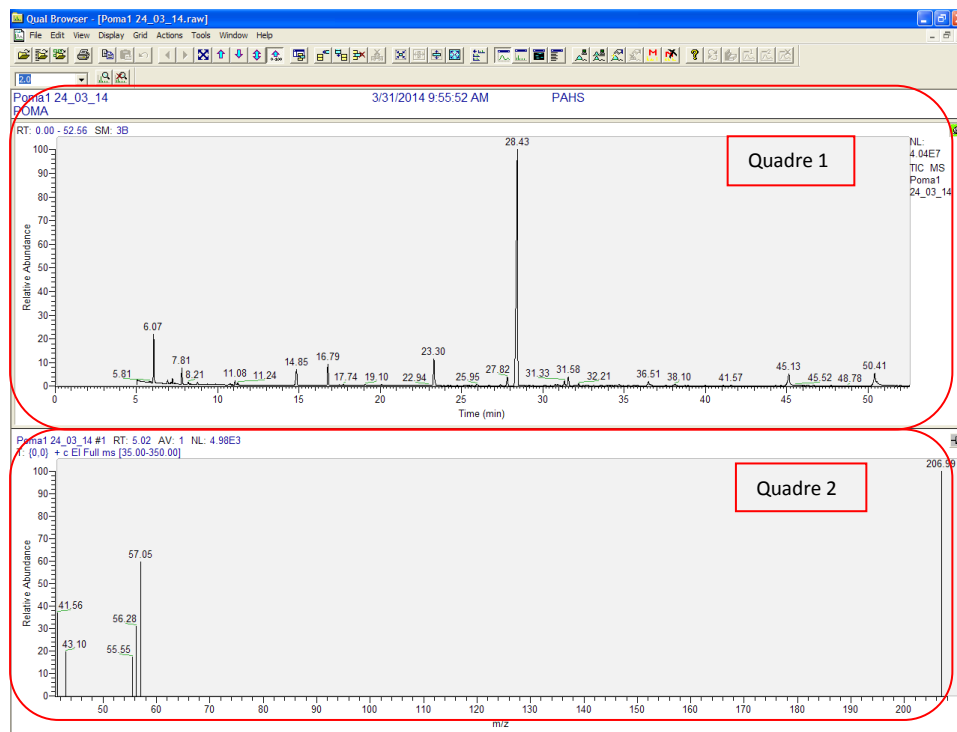
Imatge 50. Acetona



Imatge 51. Aigua ultrapura.

7.5 Programa utilitzat per a la identificació dels pics.

El programa utilitzat per a determinar els components presents a la mostra es diu “Qual Browser”. Per utilitzar el programa el primer que s’ha de fer es obrir l’arxiu que conté el cromatograma:



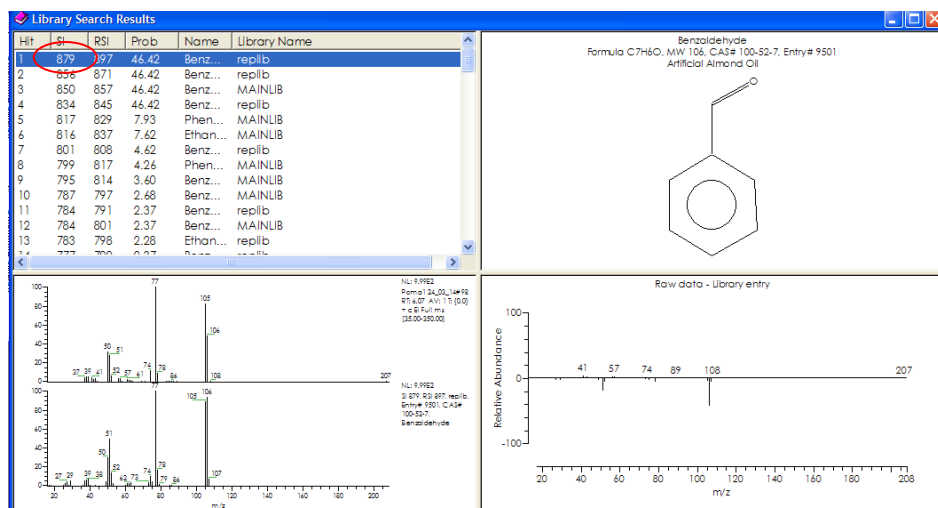
Imatge 52. Captura del programa "Qual Browser" 1.

Com s’observa a la imatge 43 a l’obrir l’arxiu apareixen dos quadres: un on apareix el cromatograma (quadre 1) i l’altre on apareixen els espectres de masses dels corresponents pics seleccionats (quadre 2). Per a començar a identificar pics només cal activar el quadre de l’espectre de masses i posar el ratolí a sobre d’un pic i anar a “Actions, Library, Search”. Per exemple procedirem amb el primer pic (temps de retenció 6,07 min):



Imatge 53. Captura del programa "Qual Browser" 2.

Llavors apareix a la pantalla:

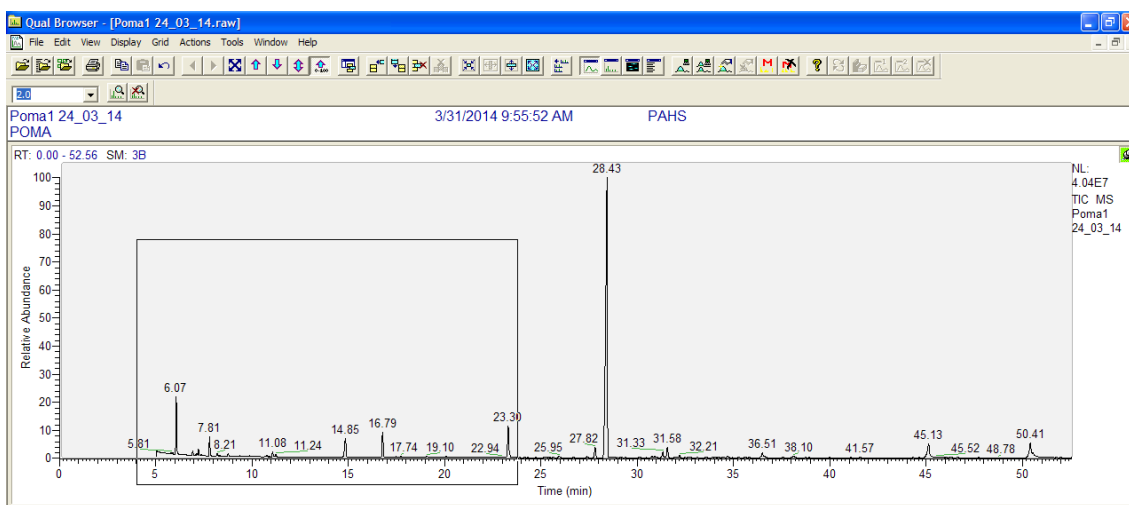


Imatge 54. Captura del programa "Qual Browser" 3.

A la part superior esquerra s'indica la probabilitat (879/1000) de que el component identificat pel programa sigui realment el que esta present a la mostra. A partir d'una probabilitat de 700 aproximadament ja hi ha bastantes probabilitats de que sigui el component real.

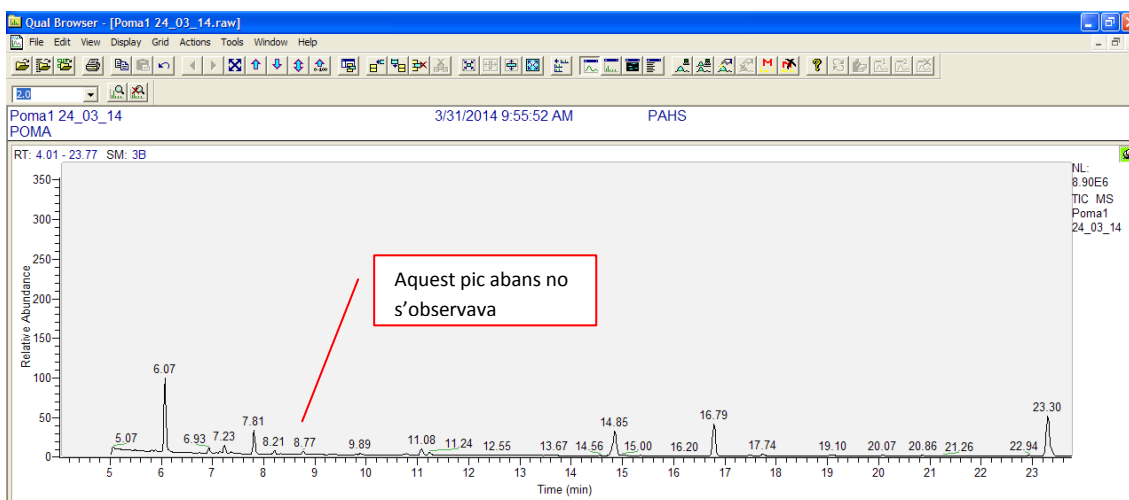
A la part superior dreta apareix el component que ha identificat. (Benzaldehyde). A la part inferior esquerra apareixen dos espectres, un el del component analitzat i l'altre es el del component real proposat, és a dir, l'espectre de la part superior es el que s'ha obtingut durant l'anàlisi, mentre que el de la part inferior es el del component pur pel qual ha sigut identificat com el més similar (benzaldehyde). I a la part inferior dreta es mostra la resta dels dos espectres. Per a una probabilitat de 1000 no es veuria cap pic, ja que, els dos espectres serien exactament iguals. Llavors, com més baixa sigui la probabilitat l'espectre de la dreta mostrarà més pics.

Òbviament si apropem el cromatograma apareixeran pics que amb la vista general no es podien observar. Això es realitza activant el quadre del cromatograma i marcant un requadre:



Imatge 55. Captura del programa "Qual Browser" 4.

I seguidament s'amplia el cromatograma (Imatge 47):



Imatge 56. Captura del programa "Qual Browser" 5.

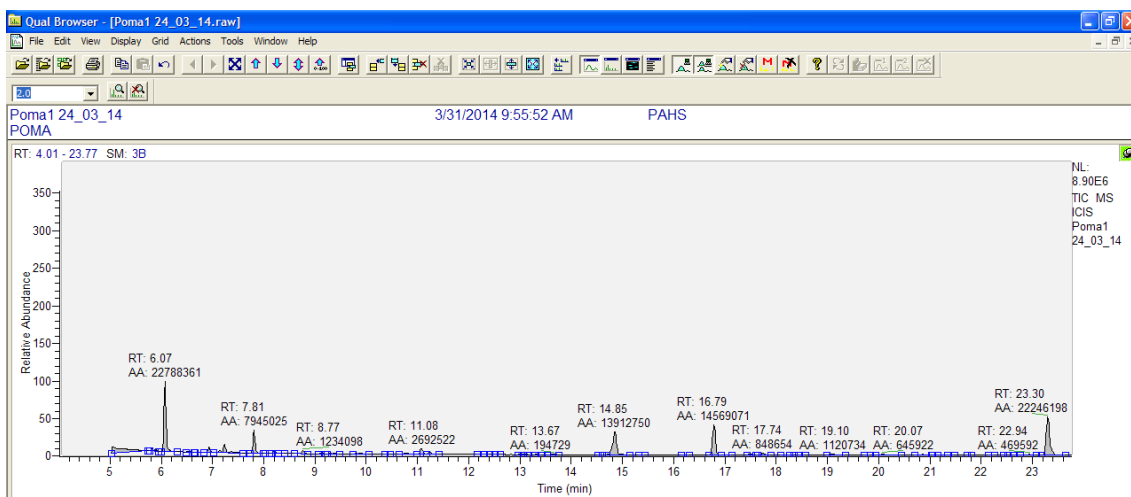
D'aquesta manera s'han anat identificant els pics presents al cromatograma.

Per realitzar l'estudi quantitatiu de les concentracions relatives de cadascuns dels components identificats s'ha d'activar el següent botó:



Imatge 57. Captura del programa "Qual Browser" 6.

Un cop activat el botó apareixeran els valors de les àrees de cada pic.



Imatge 58. Captura del programa "Qual Browser" 7.

Per a tornar a tenir el cromatograma sencer s'ha d'activar el quadre del cromatograma amb la posterior activació del boto:



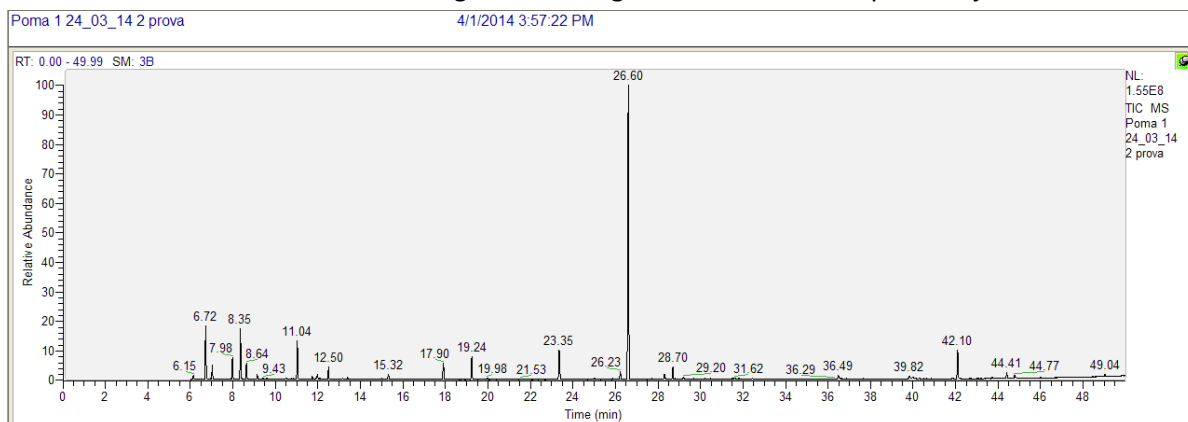
Imatge 59. Captura del programa "Qual Browser" 8.

Doncs amb aquestes eines ja es poden començar a identificar els pics.

7.6 Resultats experimentals.

7.6.1 Poma Fuji

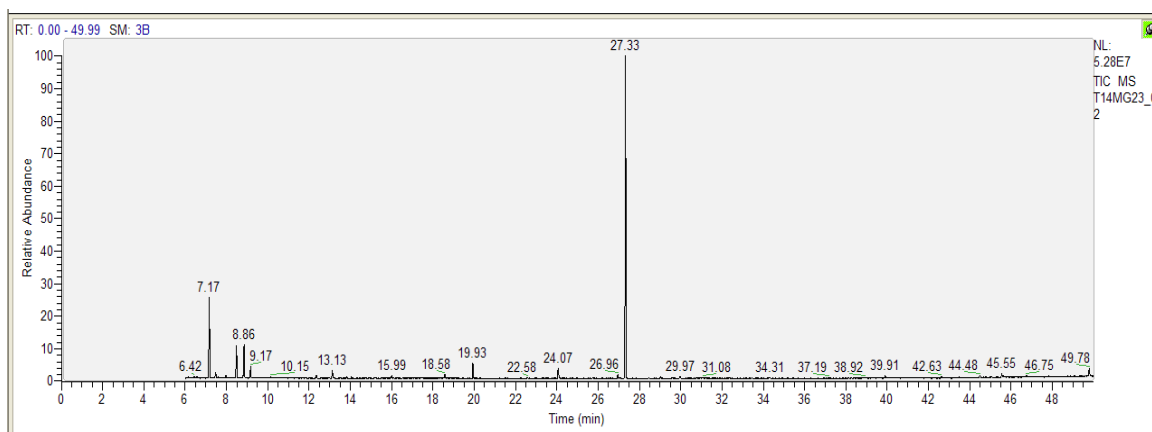
A continuació es mostren els cromatograms obtinguts de l'extracció de poma Fuji.



Gràfica10. Cromatograma poma Fuji punxada 2

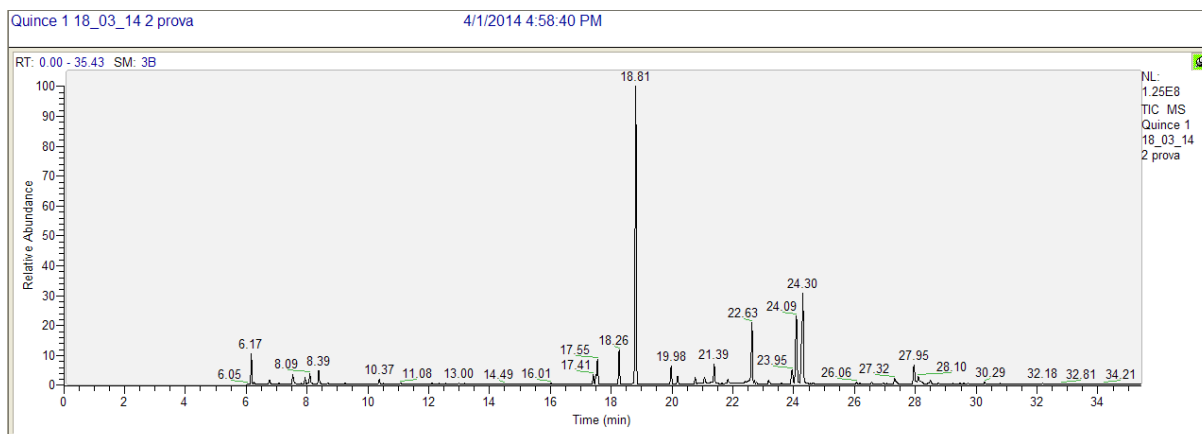
7.6.2 Poma Golden

A continuació es mostren els cromatograms obtinguts de l'extracció de poma Golden.



7.6.3 Codony

A continuació es mostren els cromatograms obtinguts de l'extracció de codony.



Gràfica11. Cromatograma codony.

7.6.4 Comparació de resultats i discussió

A primera vista, comparant els dos cromatogrames el de la poma Fuji i Golden s'observa que la forma dels pics són similars, tot i que en l'extracció de la poma Golden s'han detectat menys pics i per tant, menys components orgànics semi volàtils.

Seguidament, es mostra el llistat dels components orgànics volàtils identificats i la seva concentració relativa. Es pot comprovar que tots els components trobats i identificats a la poma Golden estan presents a la poma Fuji.

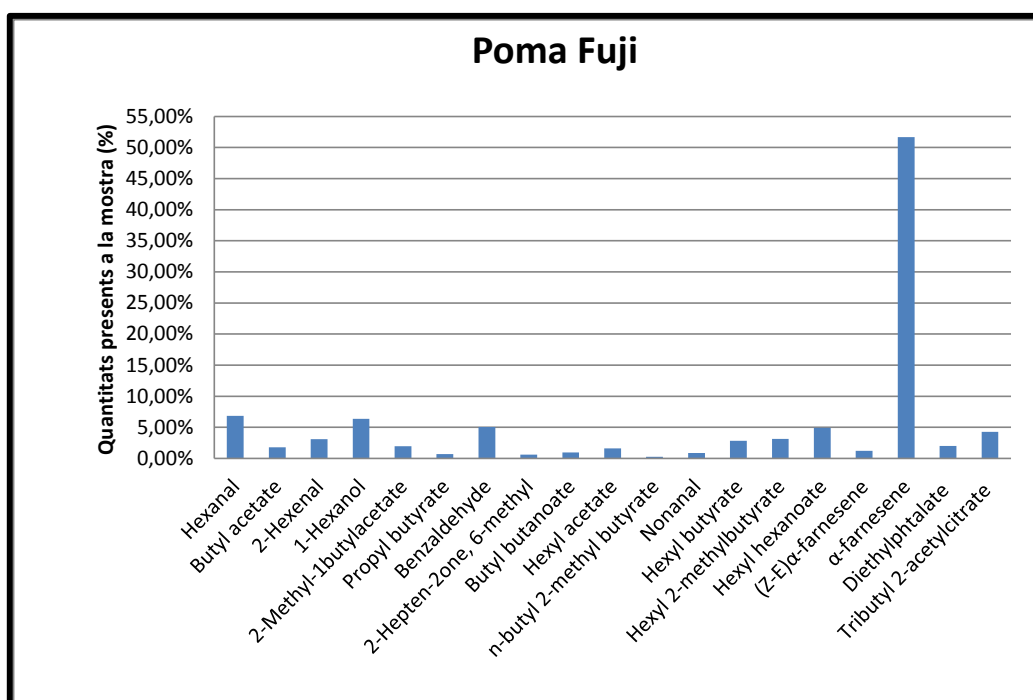
Els components que no estan presents en l'anàlisi de la poma Golden són els següents:

- n-Propyl-n-butanoate
- Benzaldehid
- 2-Hepten-2one, 6-methyl
- Butanoat de butil
- 2-metilbutirat de butil
- Nonanal
- Butirat d'hexil
- (Z-E) α -farneseno
- Dietilftalat \rightarrow plastificant, impuresa de l'envàs de la poma.
- Tributyl 2-acetylcitrate \rightarrow Impuresa del dissolvent.

Les concentracions relatives s'han calculat mitjançant l'àrea dels pics. S'han sumat totes les àrees dels pics més representatius i després s'ha calculat el percentatge de cadascun dels components identificats.

Poma Fuji		
Component	Àrea	Percentatge present en la mostra
Hexanal	67307252	6,85%
Butyl acetate	17456152	1,78%
2-Hexenal	30177799	3,07%
1-Hexanol	62466198	6,36%
2-Methyl-1butylacetate	19154671	1,95%
Propyl butyrate	6796438	0,69%
Benzaldehyde	49519749	5,04%
2-Hepten-2one, 6-methyl	5812094	0,59%
Butyl butanoate	9138148	0,93%
Hexyl acetate	15616062	1,59%
n-butyl 2-methyl butyrate	2606481	0,27%
Nonanal	8627324	0,88%
Hexyl butyrate	27636329	2,81%
Hexyl 2-methylbutyrate	30943824	3,15%
Hexyl hexanoate	48217017	4,91%
(Z-E) α -farnesene	11746416	1,20%
α -farnesene	507604269	51,66%
Diethylphtalate	19685072	2,00%
Tributyl 2-acetylcitrate	42042116	4,28%
TOTAL	982553411	100,00%

Taula 18. Components identificats de la poma Fuji i les seves concentracions relatives.

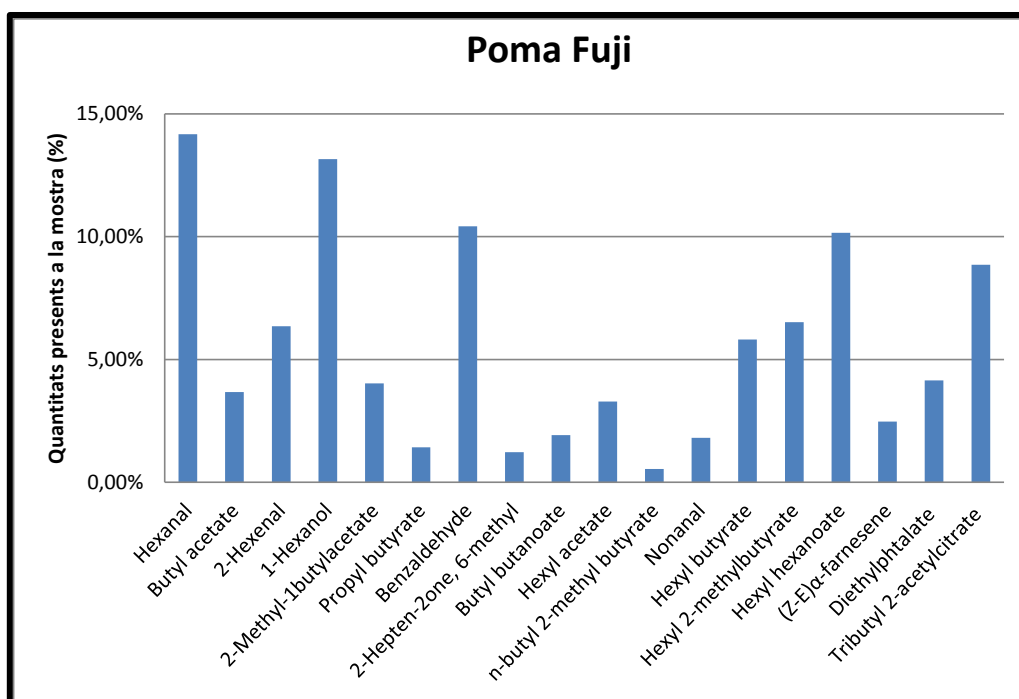


Gràfica 12. Relació de components identificats vs quantitat

Per a poder comparar millor els components minoritaris s'ha eliminat el pic més gran (α -farnesene).

Poma Fuji		
Component	Area	Percentatge present en la mostra
Hexanal	67307252	14,17%
Butyl acetate	17456152	3,68%
2-Hexenal	30177799	6,35%
1-Hexanol	62466198	13,15%
2-Methyl-1butylacetate	19154671	4,03%
Propyl butyrate	6796438	1,43%
Benzaldehyde	49519749	10,43%
2-Hepten-2-one, 6-methyl	5812094	1,22%
Butyl butanoate	9138148	1,92%
Hexyl acetate	15616062	3,29%
n-butyl 2-methyl butyrate	2606481	0,55%
Nonanal	8627324	1,82%
Hexyl butyrate	27636329	5,82%
Hexyl 2-methylbutyrate	30943824	6,52%
Hexyl hexanoate	48217017	10,15%
(Z-E)α-farnesene	11746416	2,47%
Diethylphthalate	19685072	4,14%
Tributyl 2-acetyl citrate	42042116	8,85%
TOTAL	474949142	100,00%

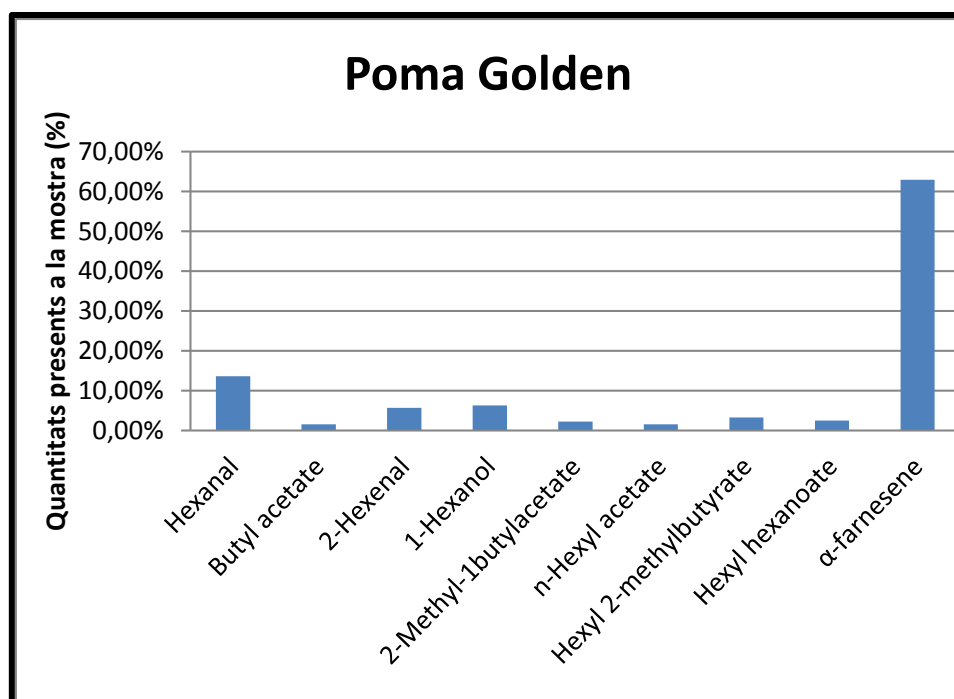
Taula 19. Components de la poma Fuji, excepte el α -farnesene.



Gràfica13. Components de la poma Fuji, excepte el α-farnesene.

Poma Golden		
Component	Area	Percentatge present en la mostra
Hexanal	30823148	13,69%
Butyl acetate	3614621	1,61%
2-Hexenal	12877874	5,72%
1-Hexanol	14178943	6,30%
2-Methyl-1butylacetate	5080350	2,26%
n-Hexyl acetate	3578655	1,59%
Hexyl 2-methylbutyrate	7512515	3,34%
Hexyl hexanoate	5636018	2,50%
α-farnesene	141808732	63,00%
TOTAL	225110856	100,00%

Taula 20. Components identificats de la poma Golden i les seves concentracions relatives.

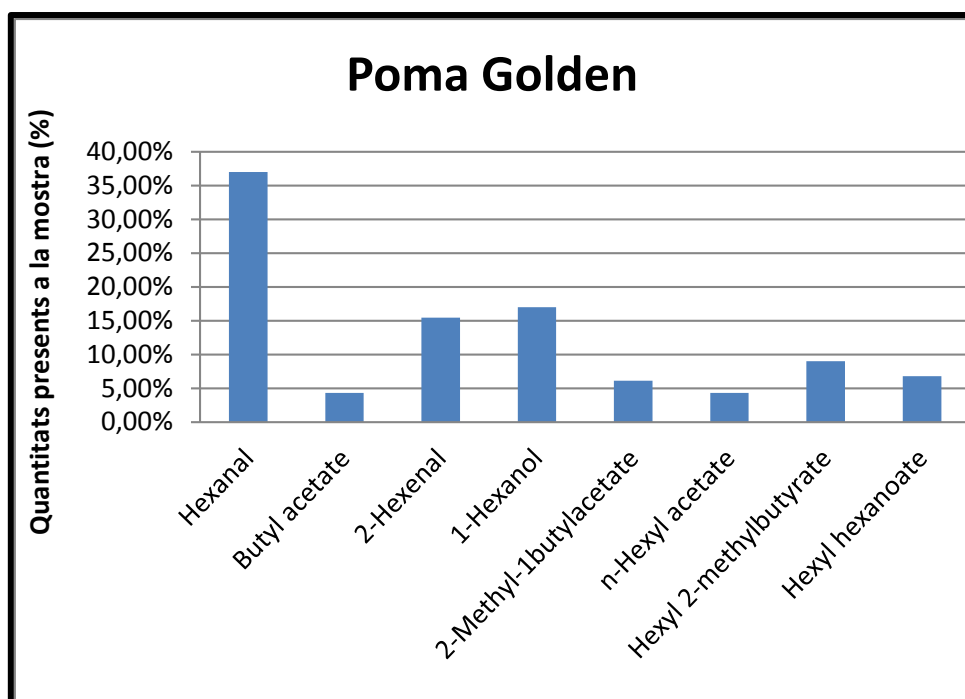


Gràfica 14. Components de la poma Golden.

Com s'ha realitzat anteriorment, en la poma Fuji es traurà del diagrama el component majoritari (α -farnesene).

Poma Golden		
Component	Area	Percentatge present en la mostra
Hexanal	30823148	37,00%
Butyl acetate	3614621	4,34%
2-Hexenal	12877874	15,46%
1-Hexanol	14178943	17,02%
2-Methyl-1butylacetate	5080350	6,10%
n-Hexyl acetate	3578655	4,30%
Hexyl 2-methylbutyrate	7512515	9,02%
Hexyl hexanoate	5636018	6,77%
TOTAL	83302124	100,00%

Taula 21. Components de la poma Golden excepte el α -farnesene.



Gràfica 15. Components de la poma Golden excepte el α -farnesé.

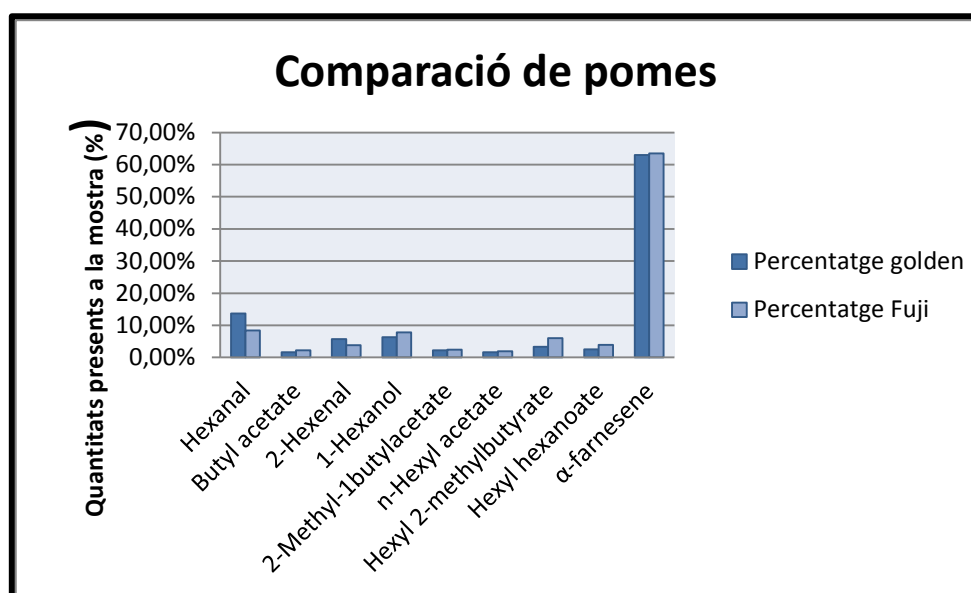
Com s'observa hi ha una menor quantitat de pics identificats en el cas de la poma Golden. Tot i que tots els pics detectats són comuns en la poma Fuji amb concentracions relatives diferents, a continuació se'n mostra una taula resum dels components orgànics volàtils identificats comuns.

Component	Poma Fuji	Poma Golden
Hexanal	X	X
Butyl acetate	X	X
2-Hexenal	X	X
1-Hexanol	X	X
2-Methyl-1butylacetate	X	X
Propyl butyrate	X	
Benzaldehyde	X	
2-Hepten-2one, 6-methyl	X	
Butyl butanoate	X	
Hexyl acetate	X	X
n-butyl 2-methyl butyrate	X	
Nonanal	X	
Hexyl butyrate	X	
Hexyl 2-methylbutyrate	X	X
Hexyl hexanoate	X	X
(Z-E) α -farnesene	X	
α -farnesene	X	X
Diethylphtalate	X	

Taula 22. Taula comparativa dels components de cadascuna de les pomes.

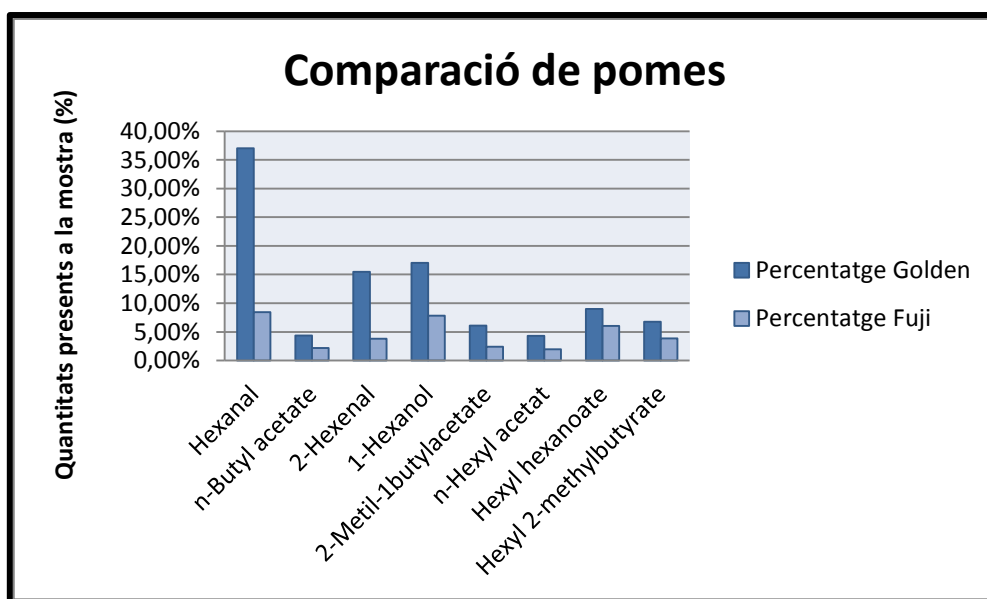
Components Comuns	Percentatge golden	Percentatge Fuji
Hexanal	13,69%	8,42%
Butyl acetate	1,61%	2,18%
2-Hexenal	5,72%	3,78%
1-Hexanol	6,30%	7,82%
2-Methyl-1butylacetate	2,26%	2,40%
n-Hexyl acetate	1,59%	1,95%
Hexyl 2-methylbutyrate	3,34%	6,04%
Hexyl hexanoate	2,50%	3,87%
α -farnesene	63,00%	63,53%
TOTAL	100,00%	100,00%

Taula 23. Components comuns en ambdues pomes.



Gràfica16. Components comuns en ambdues pomes.

Per veure la relació entre pics minoritaris també s'ha extret la data del α -farnesene del gràfic de comparació de pomes.



Gràfica 17. Comparació de pomes dels components orgànics semi volàtils comuns en ambdues pomes excepte el α -farnesene.

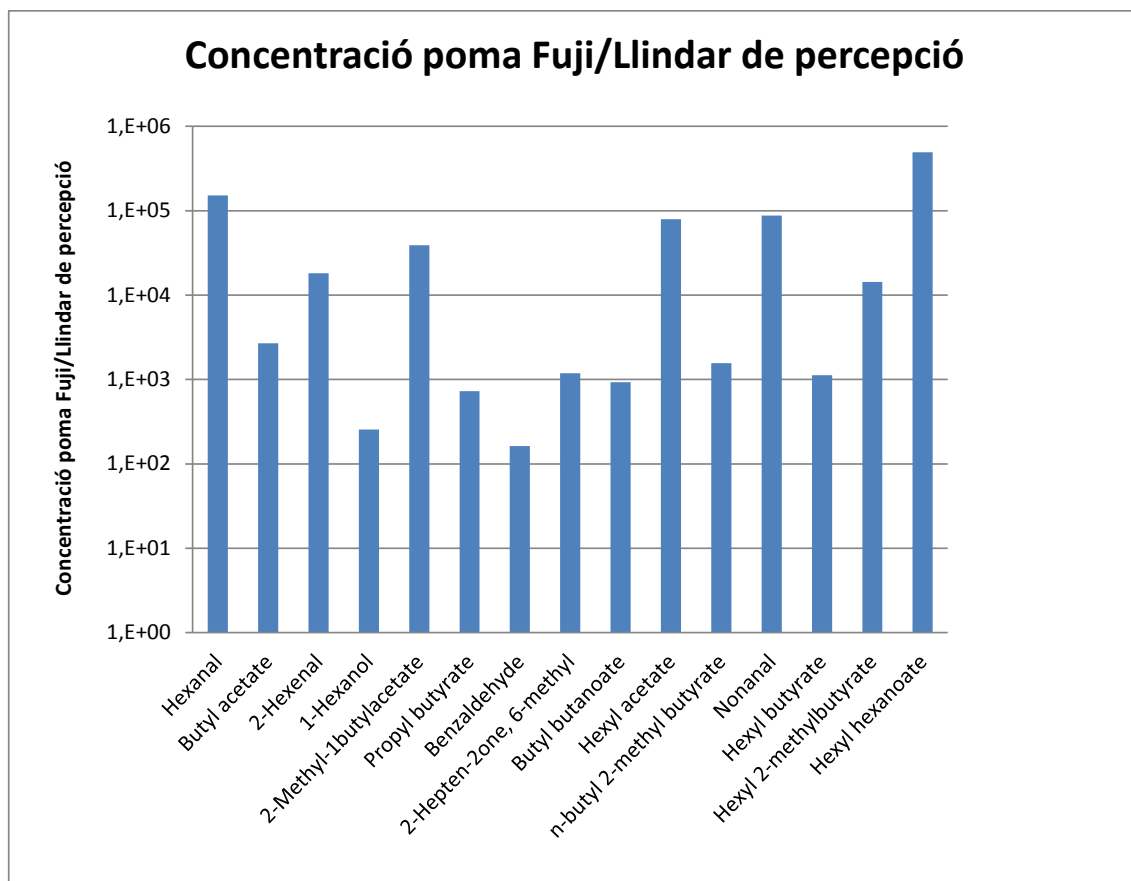
Es vol determinar quin són els components que percebrem primer al olorar cadascuna de les pomes, per això es necessita tenir el llindar de percepció d'olor i les concentracions relatives de cadascuna de les pomes. El llindar de percepció d'olor està expressat en condicions d'aigua a 20°C en ppb. Llavors per a realitzar els càlculs s'ha passat el llindar de percepció d'olor a percentatge:

$$(\%) = \frac{x \text{ ppb}}{10^9}$$

Component	Llindar de percepció (ppb)	Llindar de percepció (%)	Concentració poma Fuji (%)	Concentració poma Golden (%)	Concentració poma Fuji/Llindar de percepció	Concentració poma Golden/Llindar de percepció
Hexanal	4,5	4,50E-07	6,85%	13,69%	1,522275E+05	3,042762E+05
Butyl acetate	66	6,60E-06	1,78%	1,61%	2,691835E+03	2,432890E+03
2-Hexenal	17	1,70E-06	3,07%	5,72%	1,806685E+04	3,365106E+04
1-Hexanol	2500	2,50E-04	6,36%	6,30%	2,543015E+02	2,519460E+02
2-Methyl-1butylacetate	5	5,00E-07	1,95%	2,26%	3,898958E+04	4,513643E+04
Propyl butyrate	95	9,50E-06	0,69%	-	7,281177E+02	-
Benzaldehyde	3100	3,10E-04	5,04%	-	1,625775E+02	-
2-Hepten-3-one, 6-methyl	50	5,00E-06	0,59%	-	1,183059E+03	-
Butyl butanoate	100	1,00E-05	0,93%	-	9,300408E+02	-
Hexyl acetate	2	2,00E-07	1,59%	1,59%	7,946673E+04	7,948650E+04
n-butyl 2-methyl butyrate	17	1,70E-06	0,27%	-	1,560449E+03	-
Nonanal	1	1,00E-07	0,88%	-	8,780514E+04	-
Hexyl butyrate	250	2,50E-05	2,81%	-	1,125082E+03	-
Hexyl 2-methylbutyrate	22	2,20E-06	3,15%	3,34%	1,431512E+04	1,516932E+04
Hexyl hexanoate	1	1,00E-07	4,91%	2,50%	4,907318E+05	2,503663E+05

Taula 24. Llindars de percepció i concentracions relatives.

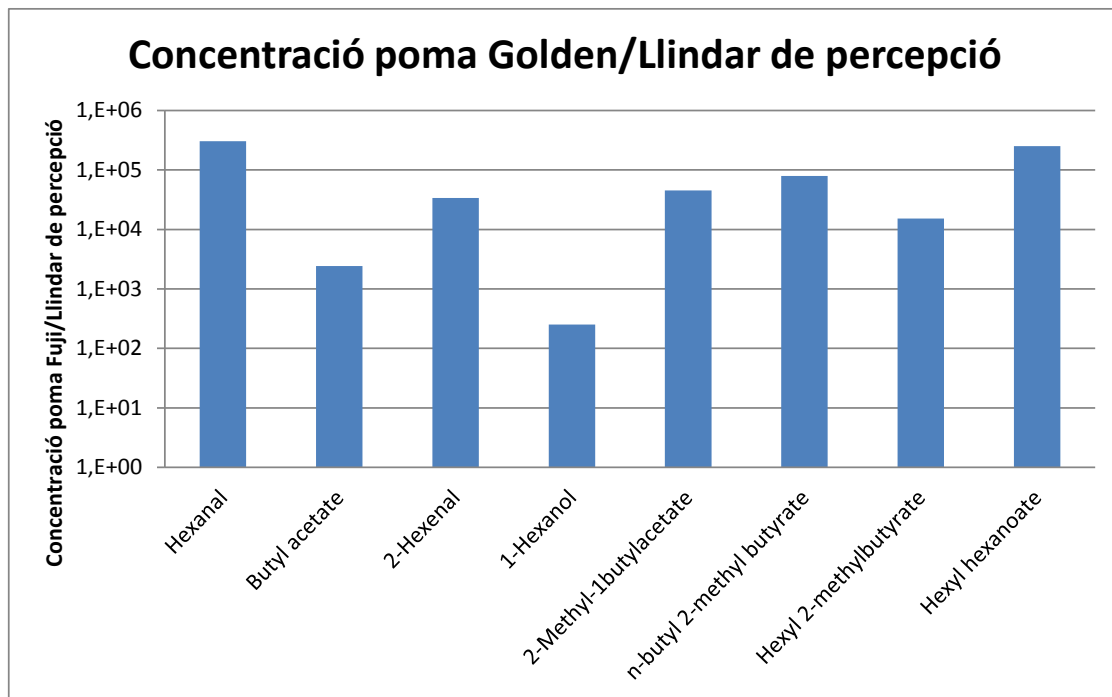
Seguidament s'ha dividit el valor de concentració relativa entre el percentatge del llindar i se'n mostra la gràfica obtinguda:



Gràfica18. Concentració de poma Fuji en funció del llindar de percepció d'olor.

Aquesta gràfica el que indica és que en un medi aquos a 20°C els components que percebríem primer en la poma Fuji serien:

- Hexyl hexanoate
- Hexanal
- Nonanal
- n-Hexyl Acetate
- 2-Methyl-1butylacetate
- 2-Hexenal
- Hexyl 2-methyl butyrate
- Butyl Acetate
- n-butyl 2-methyl butyrate
- 2-Hepten-2one, 6-methyl
- Hexyl butyrate
- Butyl butanoate
- Propyl butyrate
- 1-Hexanol
- Benzaldehyde

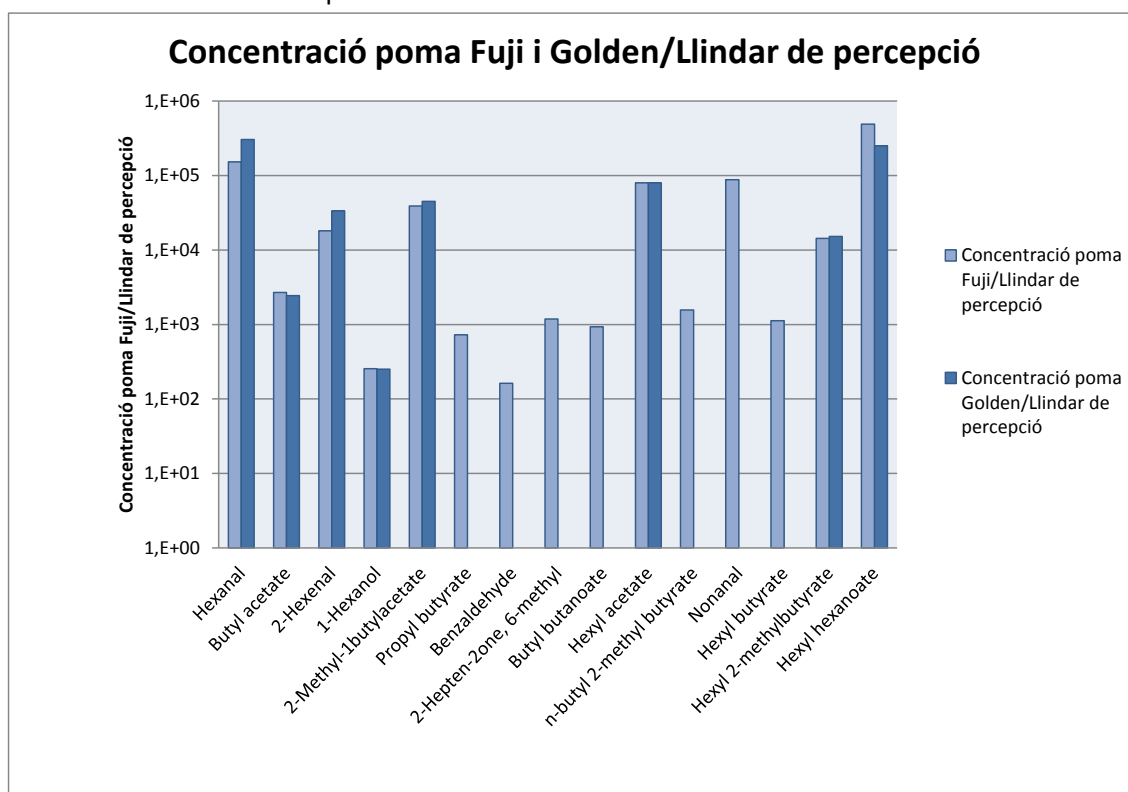


Gràfica 19. Concentració de poma Golden en funció del llindar de percepció d'olor.

En un medi aquos a 20°C els components que percebríem primer en la poma Golden serien:

- Hexanal
- Hexyl hexanoate
- n-Butyl 2-methyl butyrate
- 2-Methyl-1-butyl acetate
- 2-Hexenal
- Hexyl 2-methyl butyrate
- Butyl acetate
- 1-Hexanol

Finalment s'ha fet una gràfica amb tots els components identificats comuns i no comuns de les dues pomes:



Gràfica 20. Concentració de poma Fuji i Golden amb el llindar de percepció.

Pel que fa al codony s'han identificat els següents components:

Compound	CAS	Area	Compound Amount
Butanoic acid, ethylester	105-54-4	5270255	0,514%
Furfural	98-01-1	13096118	1,28%
Butanoic acid, 2-methyl-ethyl ester	7452-79-1	6321467	0,616%
3-Hexen-1-ol	928-96-1	13818087	1,35%
1-Hexanol	111-27-3	15469650	1,51%
Ethyl-2-methyl-2-butenolate	55514-48-2	5011034	0,489%
Ethyl 3-hydroxyhexanoate	2305-25-1	2647972	0,258%
Acetaldehyde-(3,3-dimethylcyclohexidene)	26532-24-1	9816686	0,957%
Naphthalene-1,2,3,4-tetrahydro-1,5,8-trimethyl	21693-51-6	39015386	3,80%

Taula 25. Components identificats en el codony.

2-[(2E)-2-Butenyl]-1,3,5-trimethylbenzene	63435-25-6	8756289	0,854%
Naphthalene-1,2,3,4-tetrahydro-1,5,7-trimethyl	21693-55-0	27872919	2,72%
1,1,5,6-Tetramethylindane	942-43-8	91747764	8,95%
B-ionone	14901-07-6	126798875	12,4%
6,8-Nonadien-2-one, 6-methyl-5-(1-methylethylidene)	60714-16-1	149484703	14,6%
α-Farnesene	502-61-4	4221032	0,412%

Taula 26. Continuació taula 25.

8 Conclusions

Els gustos de les dues pomes són molt diferents tot i que els components volàtils presents a les dues pomes siguin comuns, però els components que falten a la poma Golden respecte a la Fuji, poden ser el causant d'aquesta diferència de gustos, ja que, existeix un fenomen que s'anomena efecte sinèrgic de les aromes i és que quan un component està aïllat fa una olor i un gust característic però al estar barrejat amb altres components l'olor i el gust varien tant la del component en qüestió com la resta de components que estan presents en la mescla.

A més les concentracions relatives dels components comuns són diferents, això també afectarà a l'olor i el gust.

Una altra possibilitat d'aquesta diferenciació és que en aquest estudi només s'han avaluat els components volàtils, però segurament la composició dels no volàtils serà més diferenciada.

Finalment, s'ha relacionat també la concentració relativa expressada en percentatge en funció del llindar de percepció d'olor, de manera que, podrem identificar quins serien els components que percebríem primer al olorar cadascuna de les pomes.

S'esperava trobar més similituds entre el codony i la poma, ja que, són de la mateixa família, però com es pot observar no ha sigut així. Els components comuns amb la poma són α -farnesene tot i que amb una concentració molt més baixa, i el hexanol també en concentració menor però tan gran com amb l' α -farnesene.

Bibliografía

- Breitmaier, E. (2006). *Terpenes : flavors, fragrances, pharmaca, pheromones* . Weinheim : Wiley-VCH.
- (s.f.). *CTC Organics Reference Catalog*. Atanta.
- Douglas A.Skoog, D. M. (2005). *Fundamentos de Química Analítica*. Madrid: Paraninfo S.A.
- Dunemann, D. U. (2012). Towards the development of molecular markers for apple volatiles. *Flavor and fragrance Journal*.
- EMIRA MEHINAGIC, G. R. (2006). Characterization of Odor-Active Volatiles in Apples: Influence. *Agricultural and food chemistry*.
- EPA. (18 de June de 2013). Recuperado el Mayo-Junio de 2014, de <http://www.epa.nsw.gov.au/mao/odourcontrol.htm>
- Galeano, O. A. (2008). *ESTUDIO DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA FRAGANCIA DE LAS FLORES DE Posoqueria latifolia, UTILIZANDO DIFERENTES TÉCNICAS DE*. UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER.
- Gregory Leonardos, D. K. (2012). Odor Threshold Determinations of 53 Odorant. *Journal of the Air Pollution Control Association*.
- H.D. Belitz, W. G. (2009). Aroma compounds. *Food Chemistry* 340.
- IOFI. (2014). *Global Reference List of Chemically Defined Substances*.
- Leffingwell & Associates. (15 de 10 de 2013). *Odor & Flavor Detection Thresholds in Water*. Recuperado el Mayo-Junio de 2014, de <http://www.leffingwell.com/odorthre.htm>
- Orozco, N. A. (2011). El aroma de la manzana. *Interciencia*.
- Sandra Elss, C. P. (2006). Influence of technological processing on apple aroma analysed by high resolution gas chromatography–mass spectrometry and on-line gas chromatography-combustion/pyrolysis-isotope ratio mass spectrometry. *Food Chemistry*.
- Sanromán, M. L. (2006). Production of Food Aroma Compounds: Microbial and Enzymatic Methodologies. *Food technology*.
- U.S. Food and Drug Administration. (11 de 11 de 2013). *CFR - Code of Federal Regulations*. Recuperado el 30 de Mayo de 2014, de <http://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcfr/CFRSearch.cfm?FR=172.515>
- U.S. National Library of Medicine. (5 de 12 de 2013). *Hazardous Substances Data Bank*. Recuperado el Abril-Junio de 2014, de <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>

ANNEX 1. Components de les plantes de la família Rosaceae.

En aquest annex s'explicaran paraules tècniques específiques de les plantes.

¹Estípules→Estructura, usualment laminar, que es forma a cada costat de la base foliar de una planta vascular.

²Pecíol →Esla cuaque uneix l'alàminad'una fulla a la seva basefoliaro tija.

³Flors terminals→ En botànica, existeix un fenomen que és la inflorescència, què és la disposició de la flor al final de la tija. També s'anomenen flors terminals.



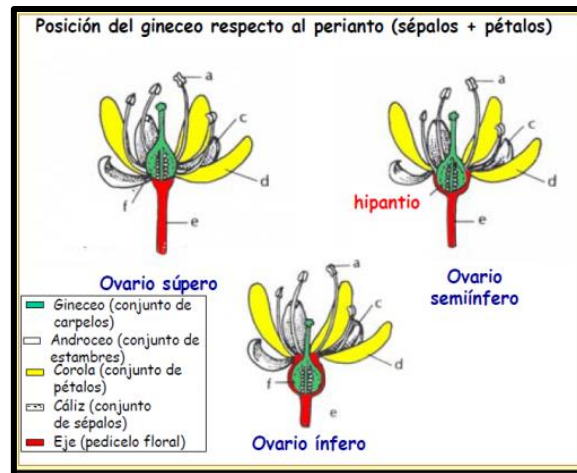
Imatge60. Flor terminal (Magnolia liliflora.)

⁴Actinomorfes→En botànica s'utilitza aquest mot per descriure simetria radial.



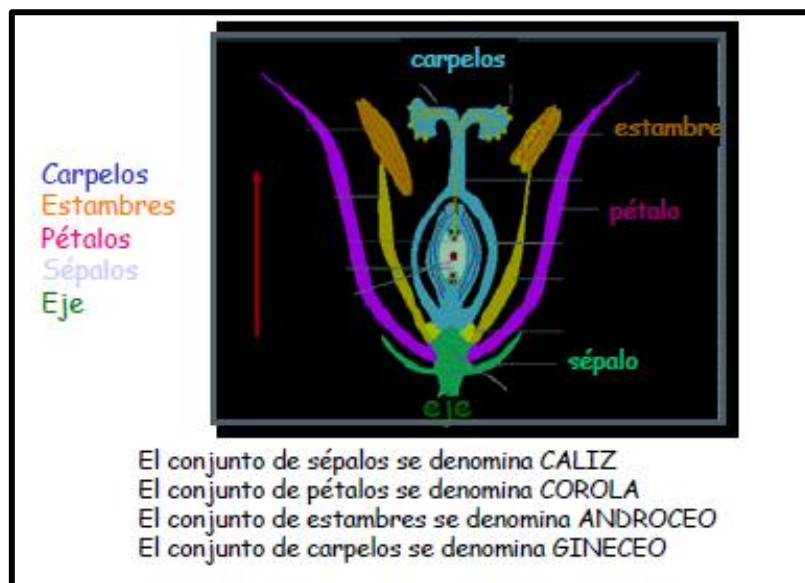
Imatge61. Flor actinomorfa (Geranium robertianum).

⁵Hipògines, ⁶Epígenes i ⁷Perígenes→És una classificació segons la posició del gineceu en la flor. Les flors hipògines són les que tenen el gineceu (ovari) en posició superior respecte la tija, les epígenes són les que tenen el gineceu en posició inferior, i les perígenes són les que tenen el gineceu en posició semi-inferior, com s'observa en la imatge següent.



Imatge62. Esquema de la tipología de flors, segons la posició del gineceu.

⁸Carpels, ¹⁰estams, ⁹sèpals i ¹¹gineceu → Són les diferents parts que conformen la flor. Com s'observa a la imatge següent, la flor està formada des de la tija cap a la part superior pels sèpals, després es troben els pètals, seguidament els estams, i per últim els carpels. Els sèpals són la base de la flor, els estams són els òrgans florals masculins que generen el pol·len. I els carpels són els òrgans florals femenins i són la unitat bàsica del gineceu. Tenint lloc la reproducció sexual d'aquestes quan els carpels deixen caure el pol·len dins el gineceu on hi ha els òvuls.




Gràfica 21. Gràfica de les parts de les flors.

¹²Fruits dehiscent: S'anomena d'aquesta manera als fruits que tenen la capacitat d'obrir-se de manera més o menys especialitzada per deixar sortir la llavor. (Normalment, fruits secs.)

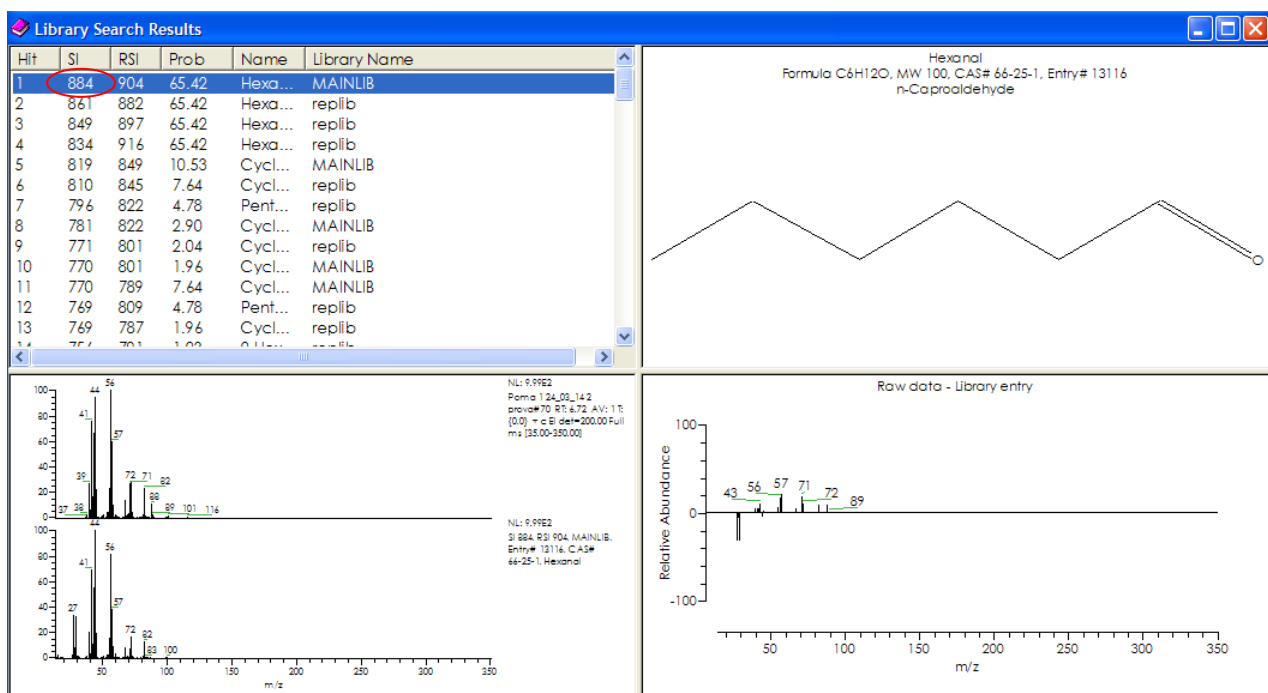
¹³Fruits indehiscent: Són els fruits que no tenen la capacitat d'obrir-se per deixar sortir la llavor. (Fruits carnosos, ja que, normalment són ingerits per animals i es en el tub digestiu de l'animal on s'allibera la llavor. Les llavors estan protegides dels sucs gàstrics i quan són extretes del cos de l'animal per via dels excrements es preparen per a la germinació.)

ANNEX 2. Propietats dels components orgànics volàtils trobats durant l'extracció.

1. Hexanal

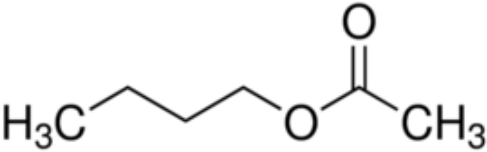
Hexanal (CAS 66-25-1)	
Chemical estructure	
Molecular Formula:	C ₆ H ₁₂ O
Molecular Weight:	100,16 g/mol
Threshold	4,5 ppb
Color/Form:	Colorless clear liquid
Odor	Green, fatty, leafy, vegetative, fruity and clean with a woody nuance
Taste	Green, woody, vegetative, apple, grassy, citrus and orange taste.
Boiling point	130°C to 131°C
Vapor pressure	10,888 mmHg at 25.00 °C

Taula 27.Hexanal

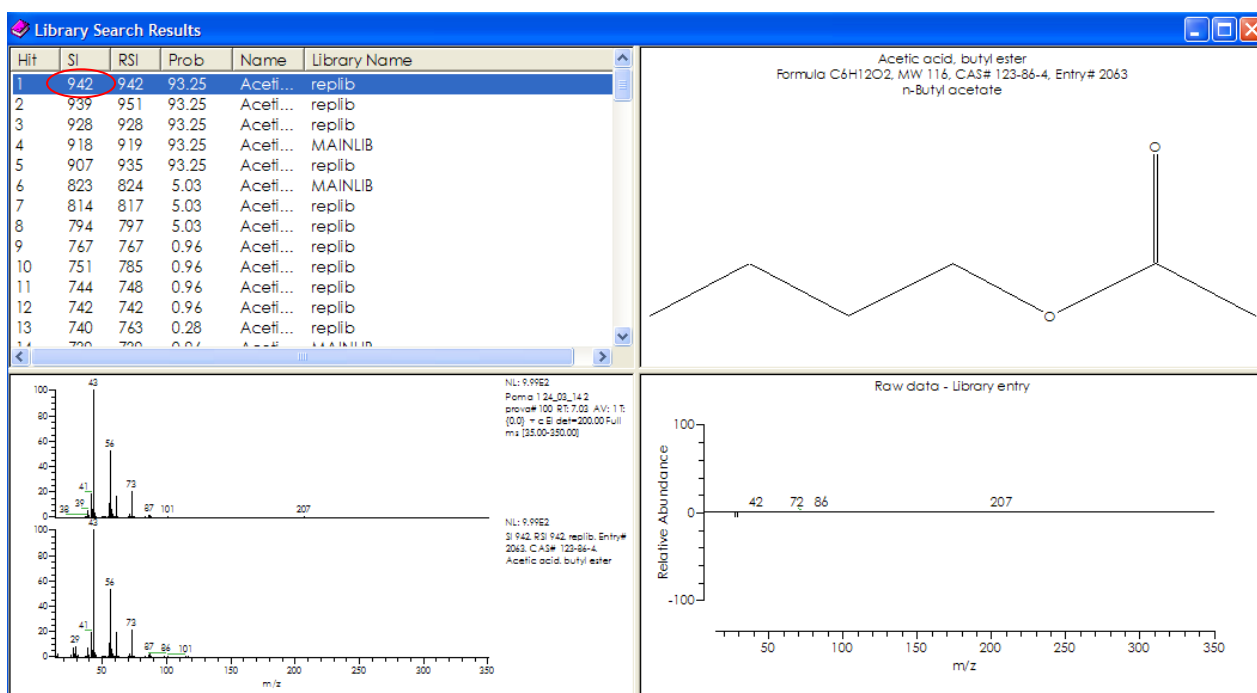


Imatge 63. Espectre de masses hexanal

2. n-Butyl Acetate


n-Butyl acetate (CAS 123-86-4)	
Chemical structure	
Molecular Formula:	C ₆ H ₁₂ O ₂
Molecular Weight:	116,16g/mol
Threshold	66 ppb
Color/Form:	Colorless clear liquid
Odor	Pleasant, solventy banana-like odor.
Taste	Useful in banana, pear, pineapple, berry flavors.
Boiling point	126,10°C
Vapor pressure	15mmHg at 25°C

Taula 28. N-Butylacetate

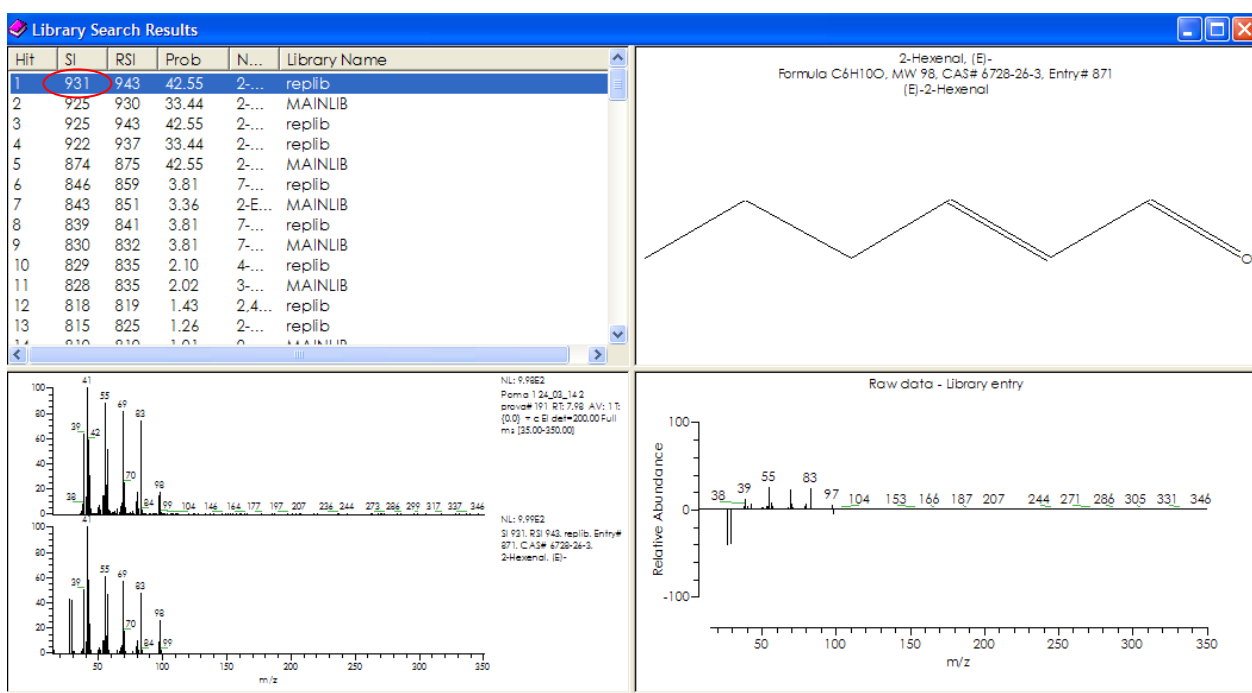


Imatge 64. Espectre de masses n-Butyl acetate

3. 2-Hexenal


2-Hexenal (CAS 6728-26-3)	
Chemical structure	
Molecular Formula:	C ₆ H ₁₀ O
Molecular Weight:	98,14 g/mol
Threshold	17 ppb
Color/Form:	Colorless to pale yellow clear liquid
Odor	Penetrating fresh leafy green and fruity with spicy herbal nuances
Taste	Fruity with rich vegetative nuances
Boiling point	147°C
Vapor pressure	4,624000 mmHg at 25.00 °C.

Taula 29. 2-Hexenal

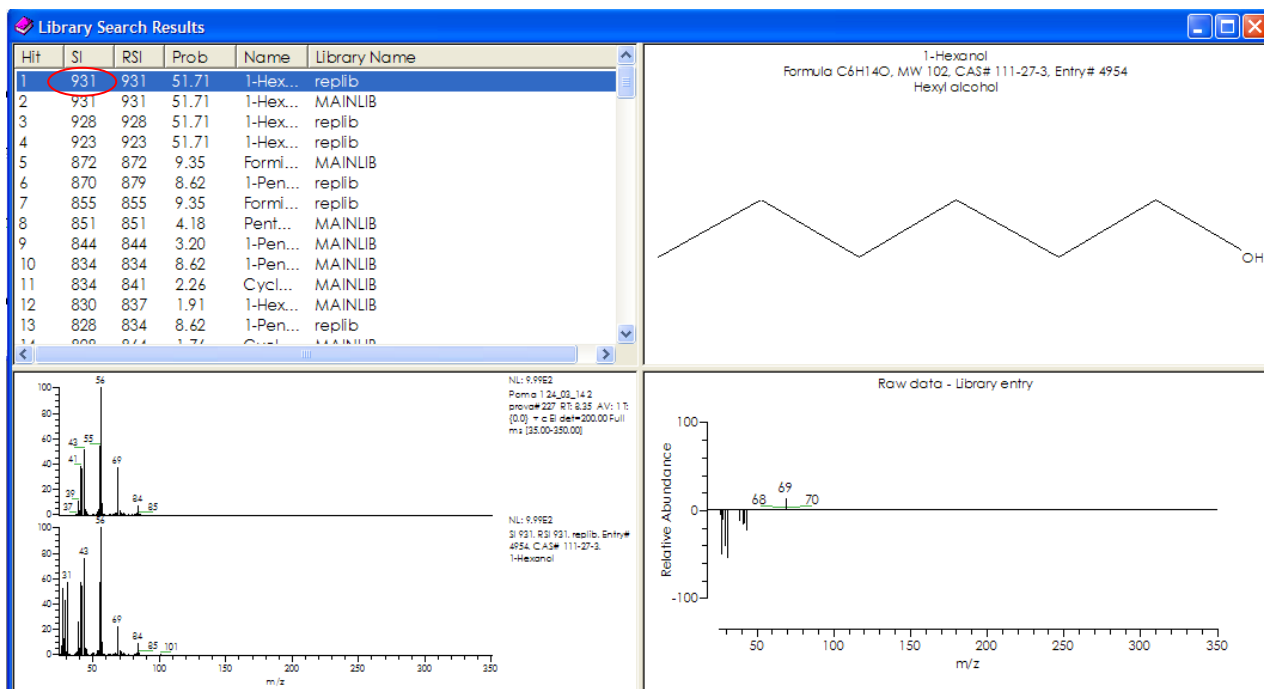


Imatge 65. Espectre de masses de 2-Hexenal

4. 1-Hexanol

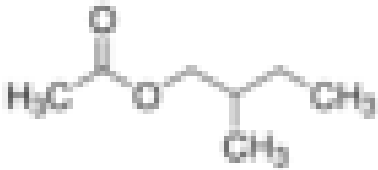
1-Hexanol (CAS 111-27-3)	
Chemical structure	
Molecular Formula:	C ₆ H ₁₄ O
Molecular Weight:	102,17 g/mol
Threshold	2500 ppb
Color/Form:	Colorless clear liquid
Odor	Fruity and alcoholic, sweet with a green top note
Taste	Fruity, apple-skin and oily
Boiling point	157°C
Vapor pressure	0,947 mmHg at 25°C.

Taula 30. 1-Hexanol.

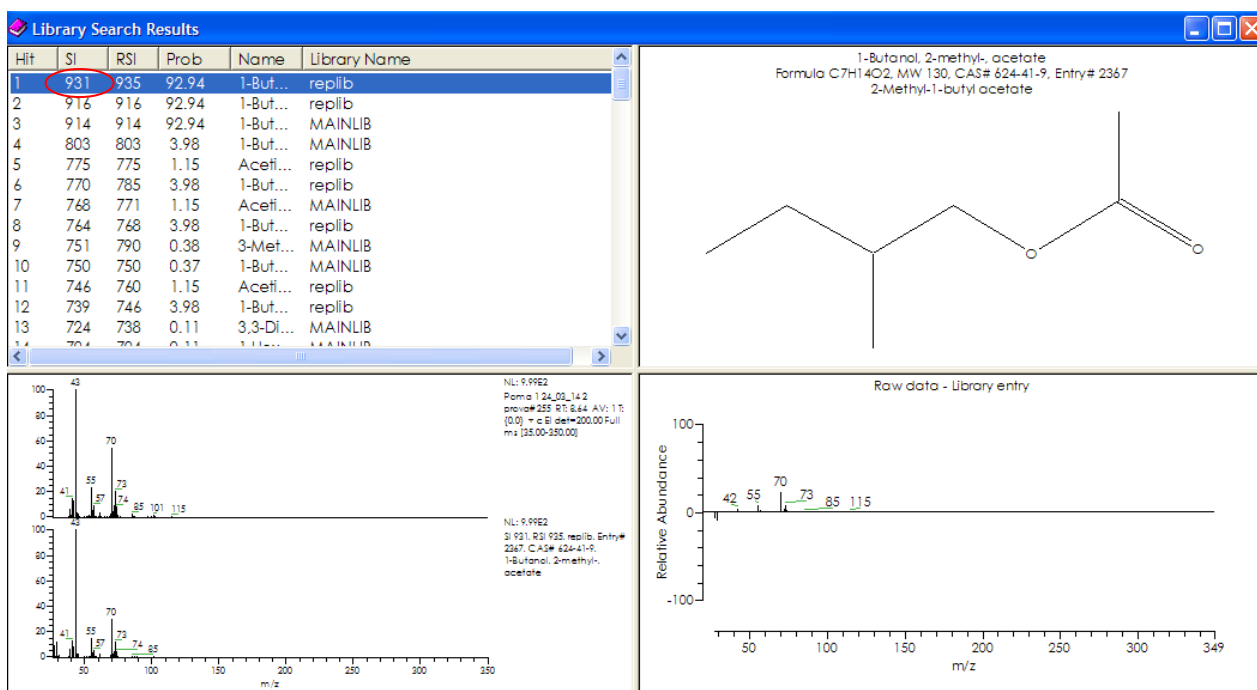


Imatge 66. Espectre de masses d Hexanol

5. 2-Methyl-1butylacetate

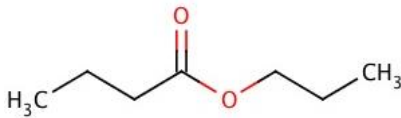
2-Methyl-1butylacetate (CAS 624-41-9)	
Chemical structure	
Molecular Formula:	C ₇ H ₁₄ O ₂
Molecular Weight:	130,18 g/mol
Threshold	5 ppb
Color/Form:	Colorless to pale yellow clear liquid
Odor	Fruity, banana, apple (peel), candy, circus peanuts. Tutti frutti.
Taste	Sweet banana, fruity with a juicy fruit note
Boiling point	140°C
Vapor pressure	7,853000 mmHg at 25 °C
Apple concentration	0.05-0.47 ppm

Taula 31. 2-Methyl-1butylacetate

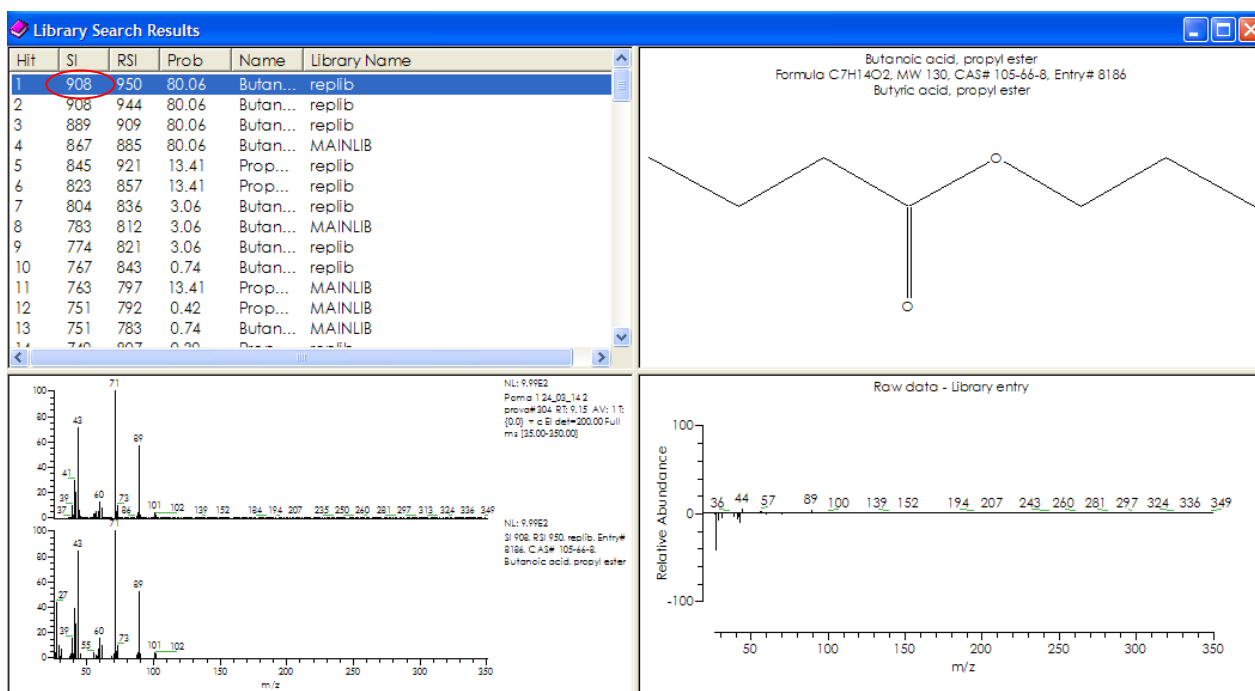


Imatge 67. Espectre de 2-Methyl-1-butyl acetate

6. Propyl butyrate

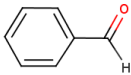
Propyl butyrate (CAS 105-66-8)	
Chemical structure	
Molecular Formula:	C ₇ H ₁₄ O ₂
Molecular Weight:	130,18g/mol
Threshold	95 ppb
Color/Form:	Colorless clear liquid
Odor	Fruity and choking aroma
Taste	Tutti frutti taste. Useful for fruit blends, pineapple and apricot.
Boiling point	142°C
Vapor pressure	5,445 mmHg at 25.00 °C

Taula 32. Propyl butyrate.

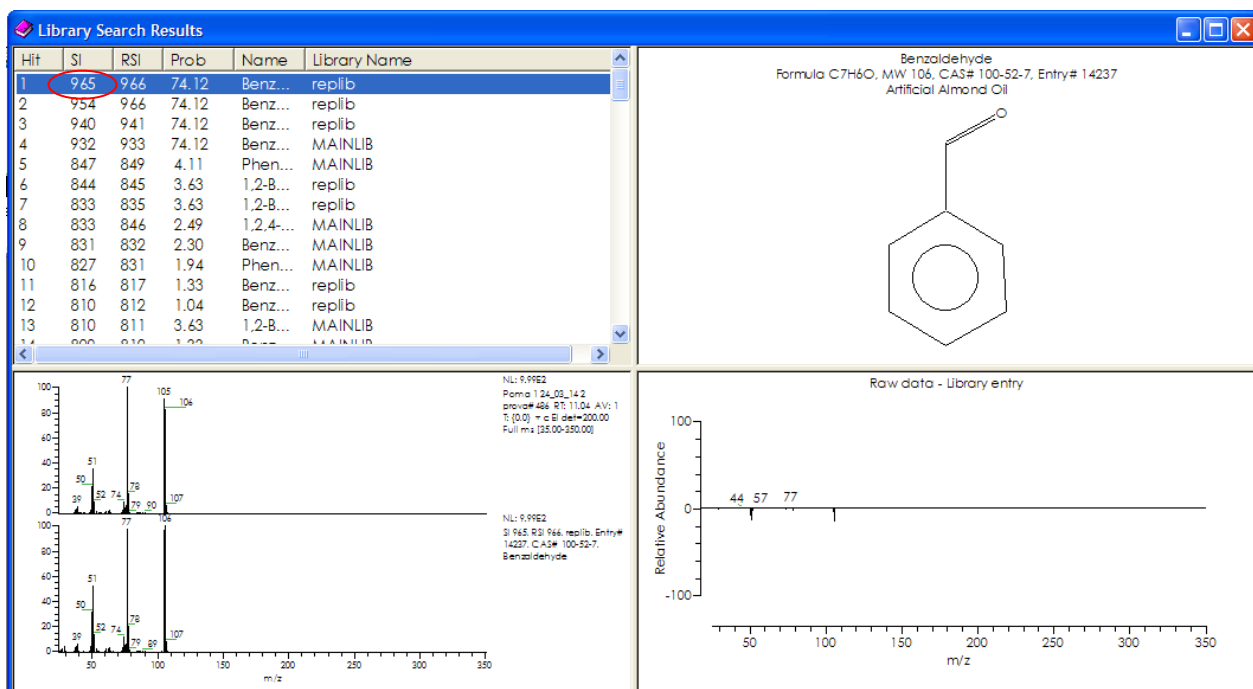


Imatge 68. Espectre de masses de propyl butyrate.

7. Benzaldehyde

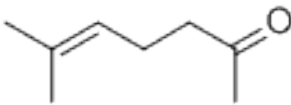
Benzaldehyde (CAS 100-52-7)	
Chemical structure	
Molecular Formula:	C ₇ H ₆ O
Molecular Weight:	106,2 g/mol
Threshold	3100 ppb
Color/Form:	Colorless or yellowish
Odor	Characteristic odor or volatile oil of bitter almond
Taste	Similar to bitter almond
Boiling point	179°C
Vapor pressure	0,97 mmHg at 20°C

Taula 33. Benzaldehyde.

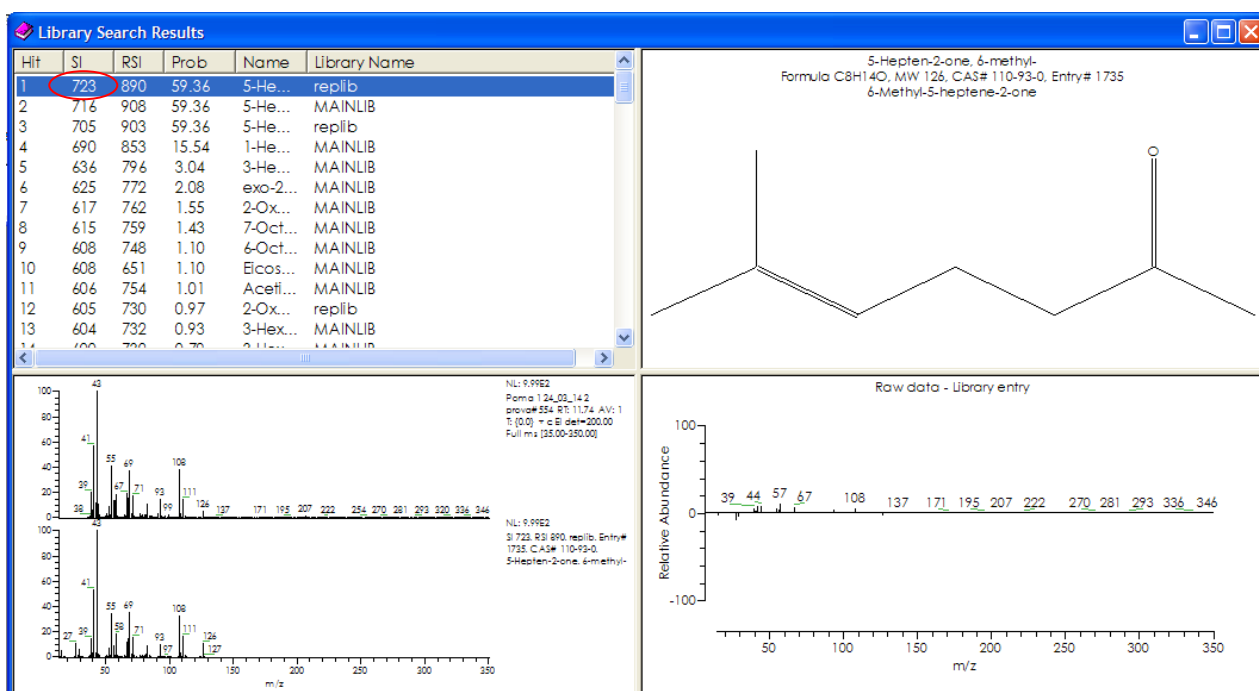


Imatge 69. Espectre de masses de benzaldehyde

8. 6-methylhept-5-en-2-one

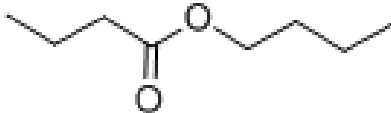
6-methylhept-5-en-2-one (CAS 110-93-0)	
Chemical structure	
Molecular Formula:	C ₈ H ₁₄ O
Molecular Weight:	126,2 g/mol
Threshold	50 ppb
Color/Form:	Colorless to pale yellow clear liquid
Odor	Sweet fruity odor
Taste	With slight apple and banana nuances
Boiling point	173,1°C
Vapor pressure	1.27 mmHg at 25.00 °C

Taula 34. 6-methylhept-5-en-2-one

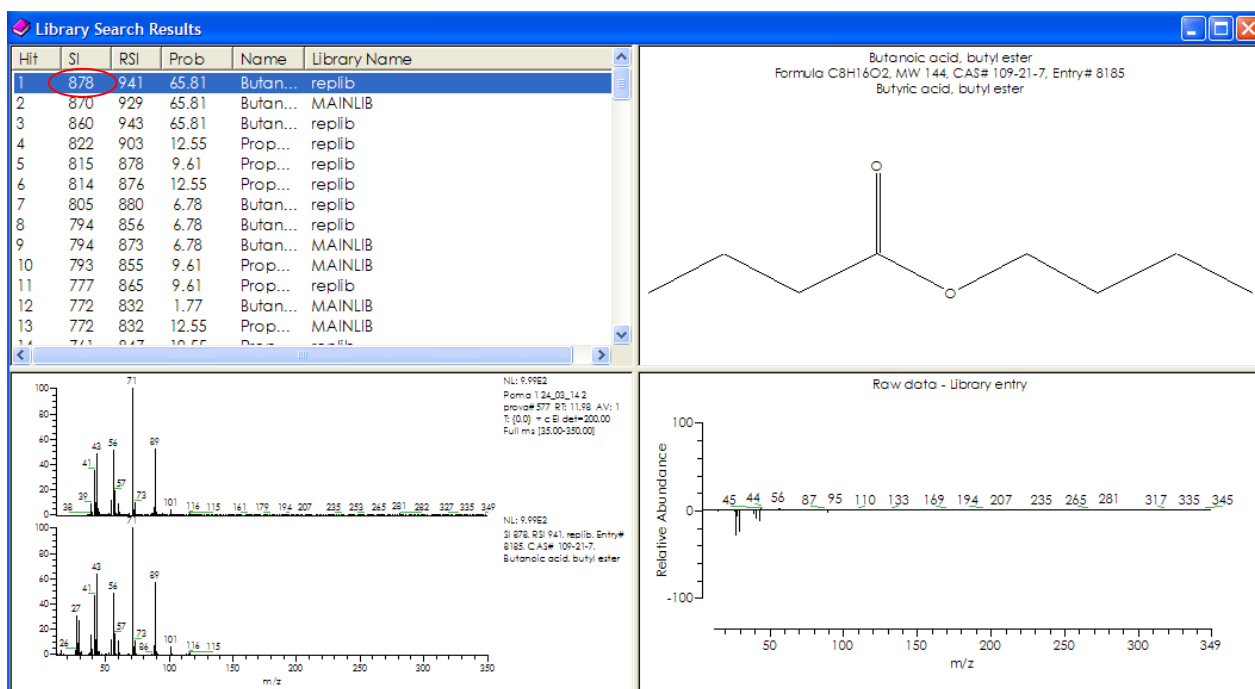


Imatge 70. Espectre de masses de 6-methylhept-5-en-2-one.

9. Butyl butanoate

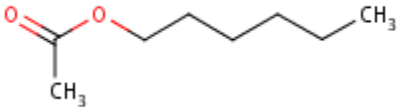
Butyl butanoate (CAS 109-21-7)	
Chemical structure	
Molecular Formula:	C ₈ H ₁₆ O ₂
Molecular Weight:	144,21 g/mol
Threshold	100 ppb
Color/Form:	Colorless clear liquid
Odor	Sweet fruity, banana and pineapple odor
Taste	Sweet, fresh and fruity taste.
Boiling point	166°C
Vapor pressure	1,810 mmHg at 25°C

Taula 35. Butyl butanoate.

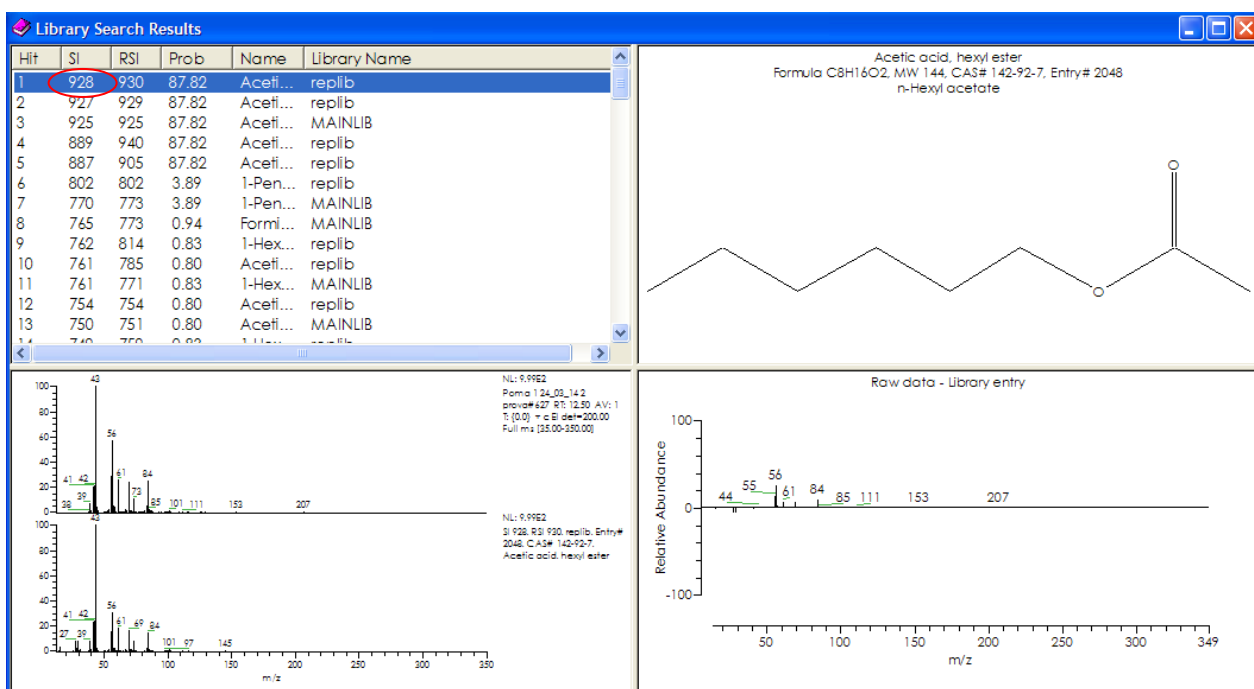


Imatge 71. Espectre de masses de butylbutanoat.

10. n-Hexyl Acetate

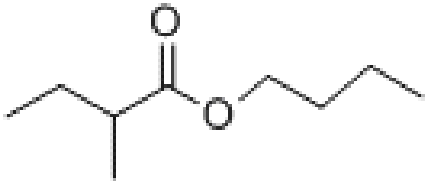
n-Hexyl Acetate (CAS 142-92-7)	
Chemical structure	
Molecular Formula:	C ₈ H ₁₆ O ₂
Molecular Weight:	144,21 g/mol
Threshold	2 ppb
Color/Form:	Colorless liquid
Odor	Sweet-fruity, pear-like odor
Taste	Bittersweet taste suggestive of pear
Boiling point	171,5°C
Vapor pressure	1,35 mmHg at 20°C

Taula 36. n-Hexyl Acetate.

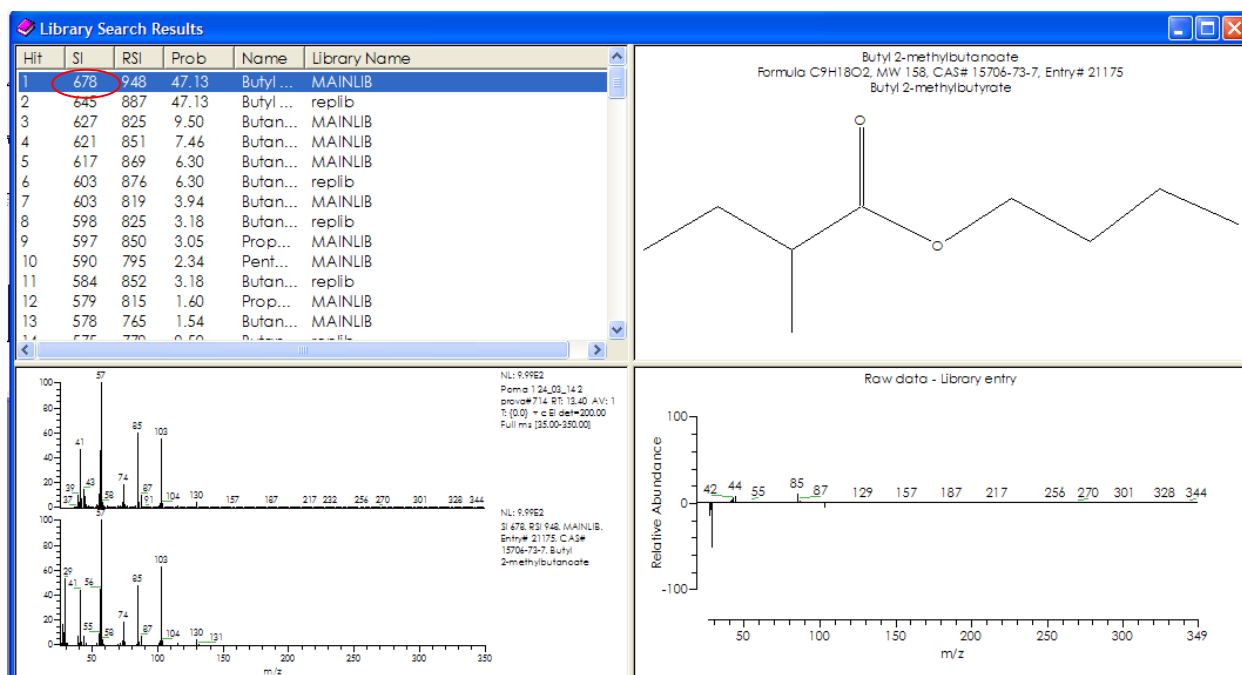


Imatge 72. Espectre de masses de n-Hexyl Acetate

11. n-Butyl 2-methyl butyrate

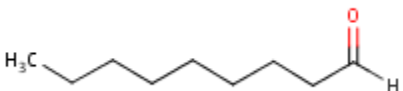
n-butyl 2-methyl butyrate (CAS 15706-73-7)	
Chemical structure	
Molecular Formula:	C ₉ H ₁₈ O ₂
Molecular Weight:	158,24 g/mol
Threshold	17 ppb
Color/Form:	Colorless clear liquid
Odor	Tropical, fruity, pineapple, sweet, chocolate odor
Taste	An apple, grape taste. Useful in fruit flavors.
Boiling point	179°C
Vapor pressure	1,09 mmHg at 25.00 °C

Taula37.n-butyl 2-methyl butyrate

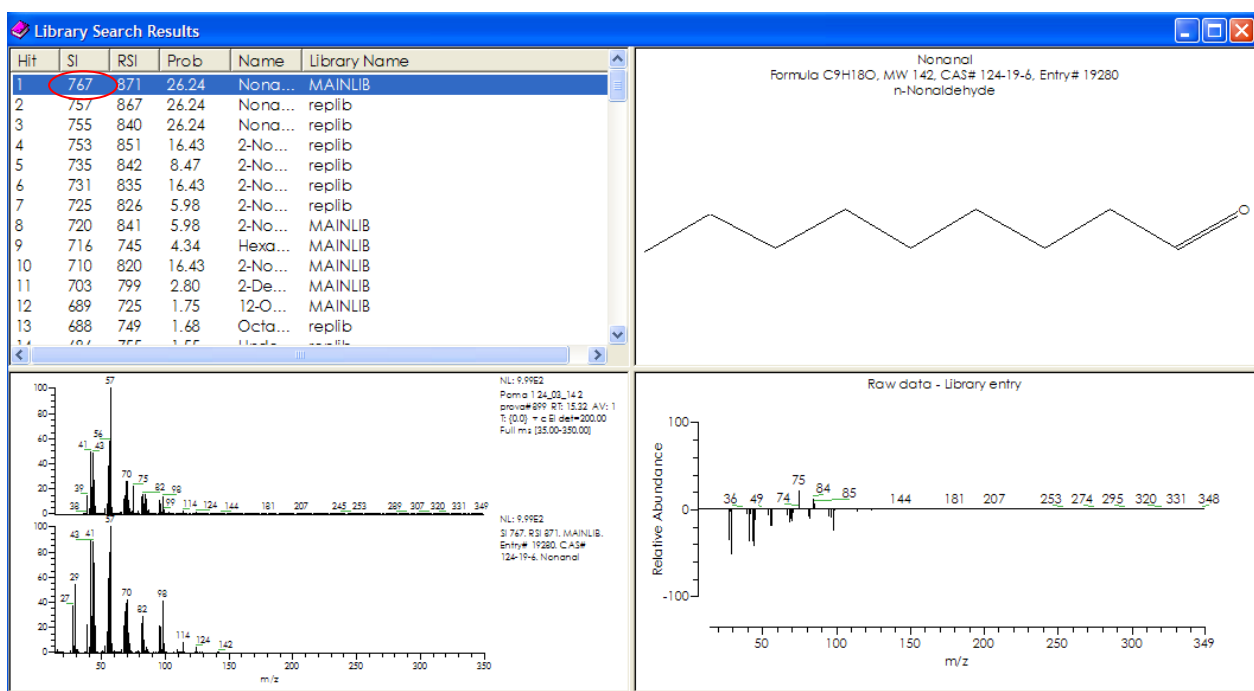


Imatge 73. Espectre de masses de n-butyl 2-methyl butyrate

12. Nonanal

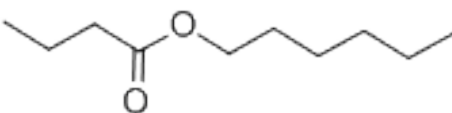
Nonanal (CAS 124-19-6)	
Chemical structure	
Molecular Formula:	C ₉ H ₁₈ O
Molecular Weight:	142,24 g/mol
Threshold	1 ppb
Color/Form:	Colorless liquid
Odor	Orange-rose odor, floral, waxy, green
Taste	Citric taste
Boiling point	191°C
Vapor pressure	0,532 mmHg at 25°C

Taula 38. Nonanal

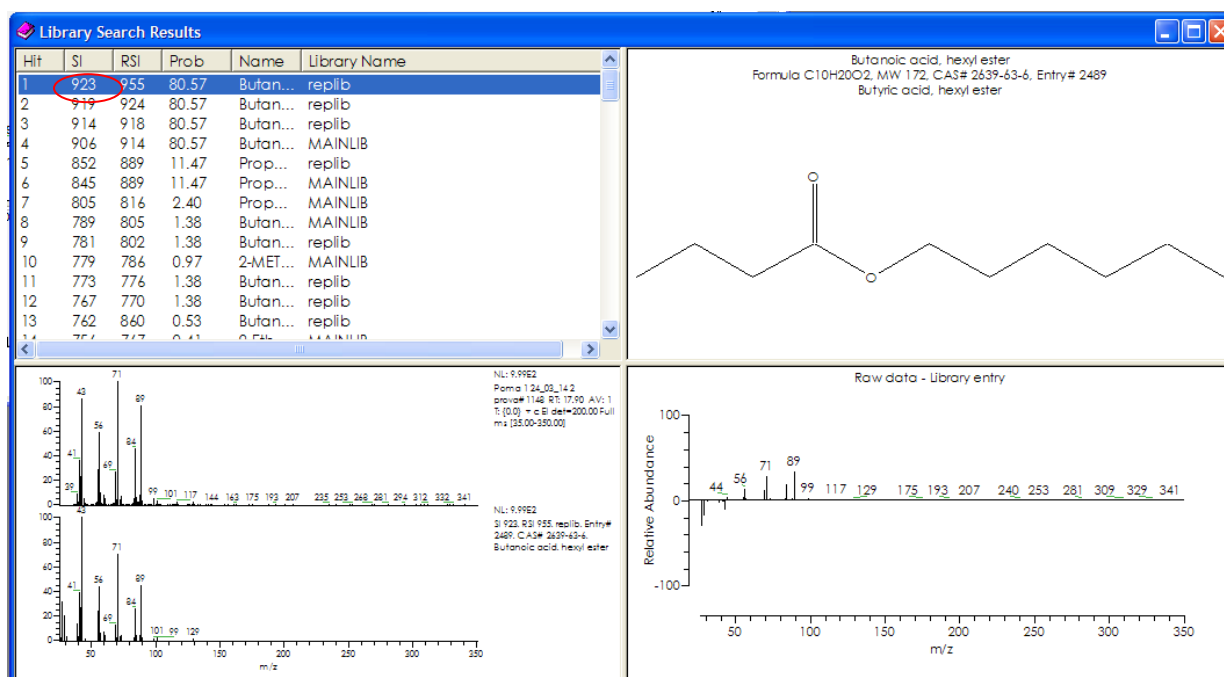


Imatge 74. Espectre de masses de nonanal.

13. Hexyl butyrate

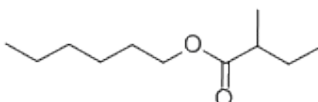
Hexyl butyrate (CAS 2639-63-6)	
Chemical structure	
Molecular Formula:	$C_{10}H_{20}O_2$
Molecular Weight:	172,26 g/mol
Threshold	250 ppb
Color/Form:	Colorless clear liquid
Odor	Green, fruity, banana odor
Taste	fruity pineapple taste. Useful in pineapple, pear, strawberry flavors.
Boiling point	206°C
Vapor pressure	0.233000 mmHg at 25.00 °C
Apple concentration	2,4 ppm

Taula 39. Hexyl butyrate

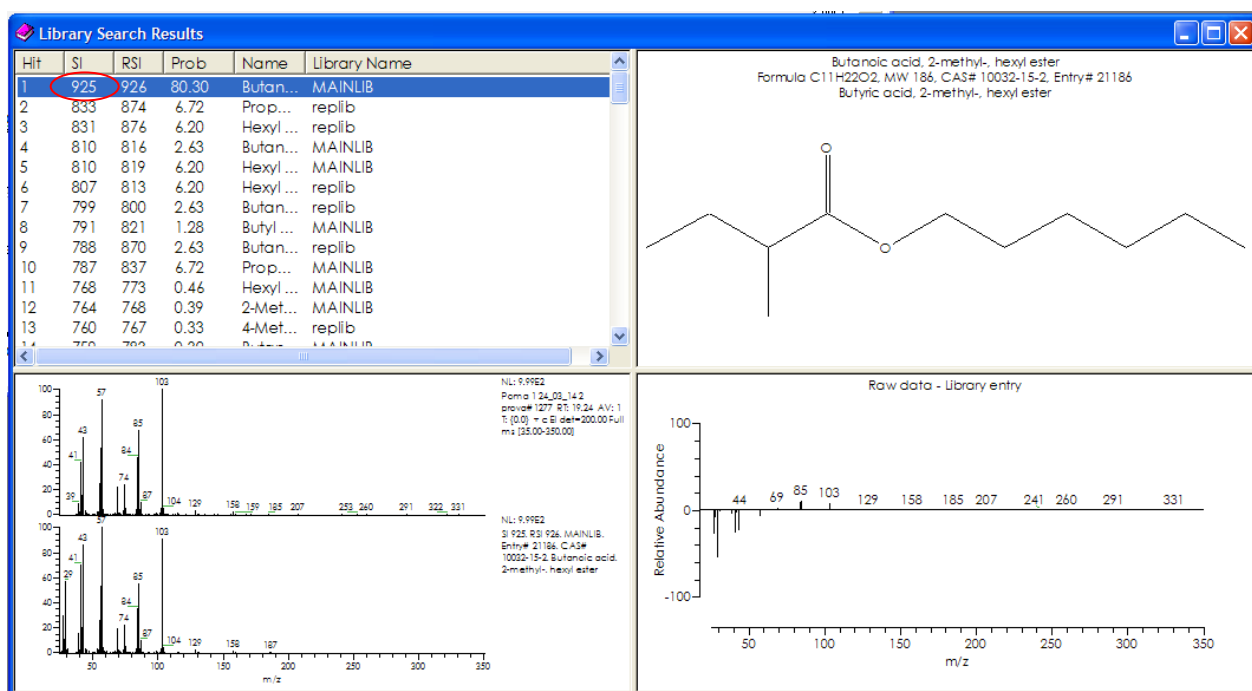


Imatge 75. Espectre de masses de Hexyl butyrate.

13. Hexyl 2-methylbutanoate (CAS 10032-15-2)

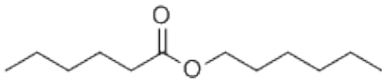
hexyl 2-methylbutanoate(CAS 10032-15-2)	
Chemical structure	
Molecular Formula:	C ₁₁ H ₂₂ O ₂
Molecular Weight:	186,29 g/mol
Threshold	22 ppb
Color/Form:	Colorless clear liquid
Odor	Fruity and spicy odor
Taste	Spicy black pepper taste. Useful in spice blends, fruit
Boiling point	203°C
Vapor pressure	0,158 mmHg at 25 °C.
Apple concentration	1,17 ppm

Taula 40. Hexyl 2-methylbutanoate

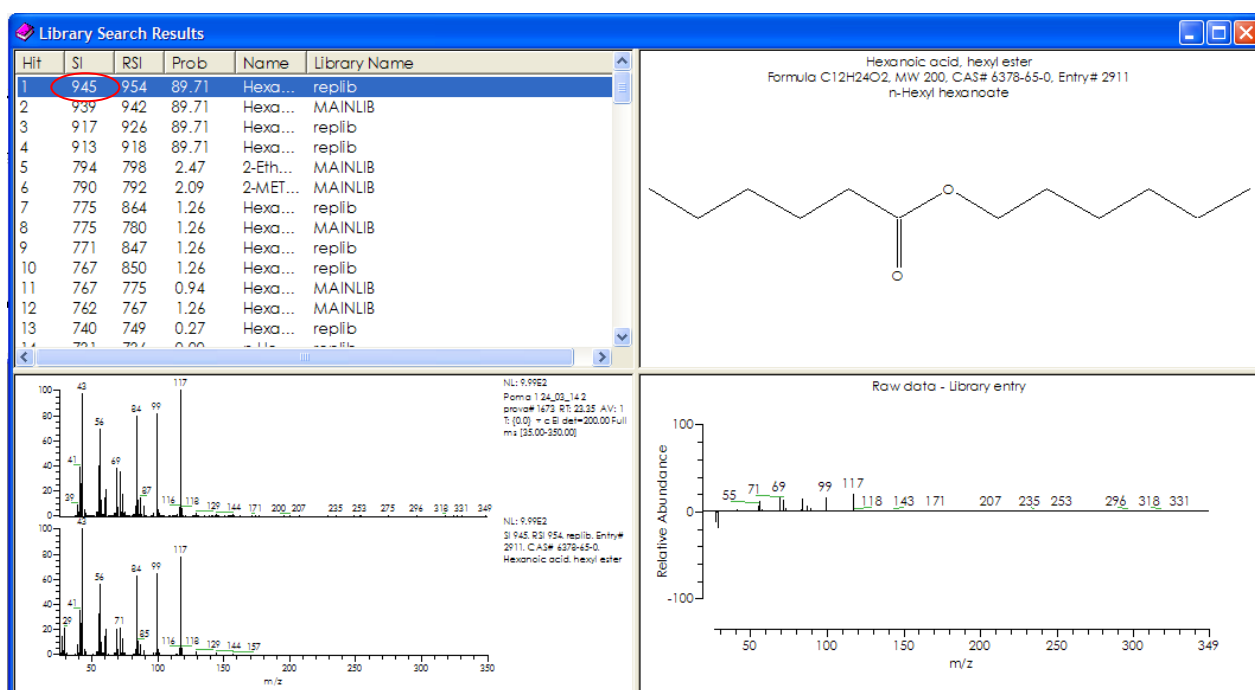


Imatge 76. Espectre de masses de Hexyl 2-methylbutanoate

14.Hexyl hexanoate (CAS 6378-65-0)

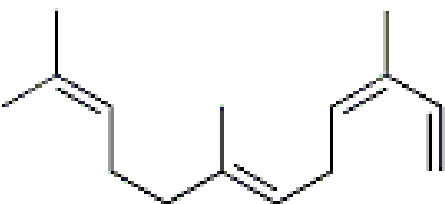
Hexyl hexanoate (CAS 6378-65-0)	
Chemical structure	
Molecular Formula:	C ₁₂ H ₂₄ O ₂
Molecular Weight:	200,32g/mol
Threshold	1 ppb
Color/Form:	Colorless to pale yellow oily liquid
Odor	Herbaceous odor
Taste	Fruity taste. Useful in strawberry, vegetable flavors.
Boiling point	244°C-246°C
Vapor pressure	0,028 mmHg at 25.00 °C.
Apple concentration	2,3 ppm

Taula 41. Hexyl hexanoate

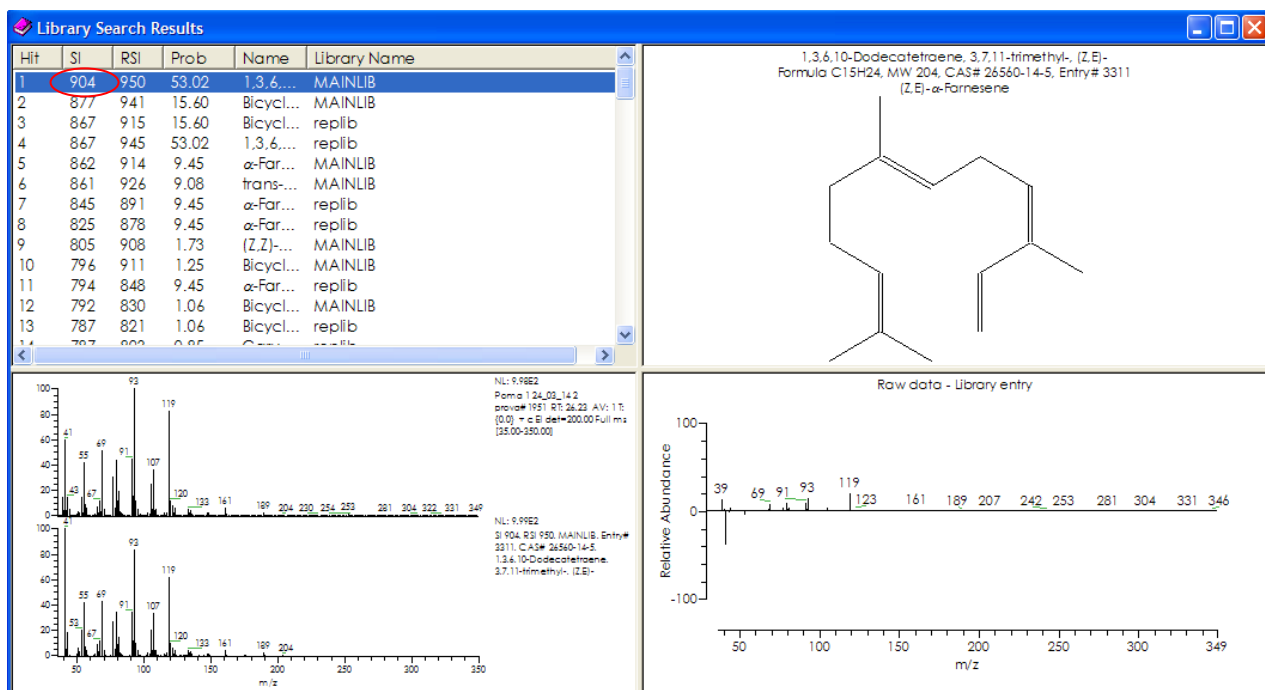


Imatge 77. Espectre de masses de hexylhexanoate

15. (Z-E) α -Farnesene

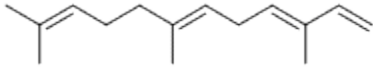
(Z-E) α -farnesene (CAS 26560-14-5)	
Chemical structure	
Molecular Formula:	C ₁₅ H ₂₄
Molecular Weight:	204,35 g/mol
Threshold	-
Color/Form:	Colorless to pale yellow clear liquid
Odor	-
Taste	-
Boiling point	277-279°C
Vapor pressure	0.007000 mmHg at 25.00 °C

Taula 42. (Z-E) α -farnesene

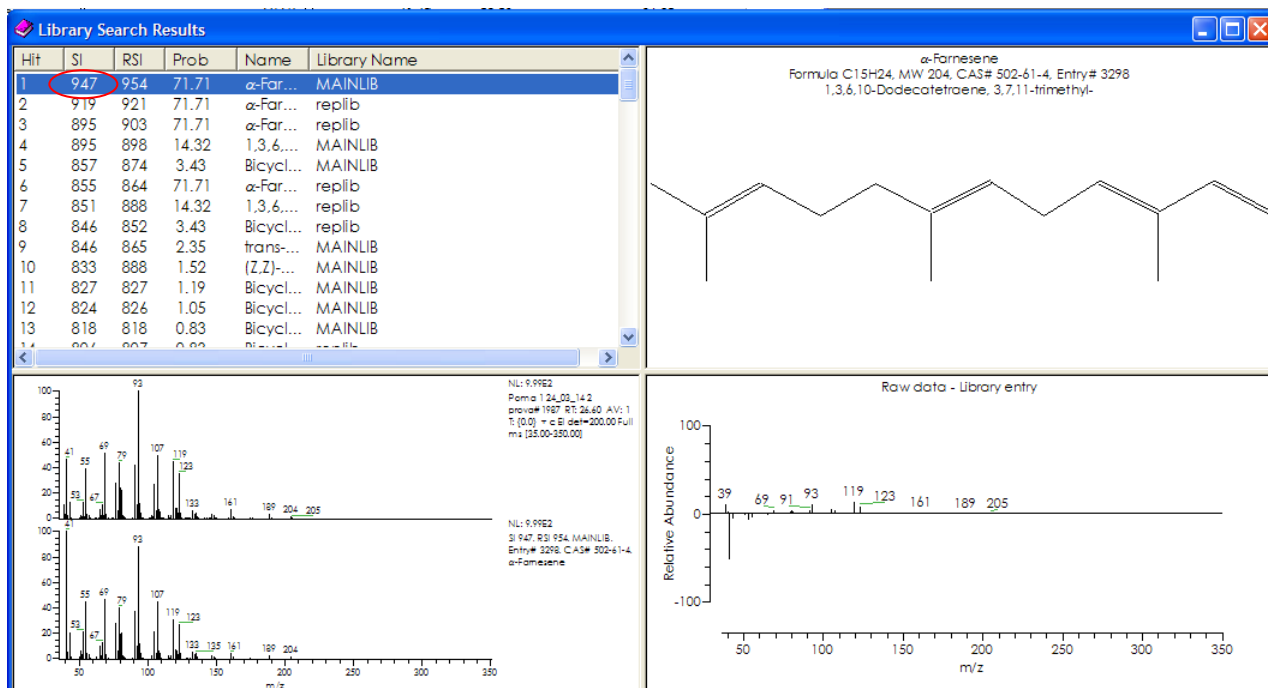


Imatge 78. Espectre de masses del (Z-E) α -farnesene.

16. α -Farnesane (CAS 502-61-4)

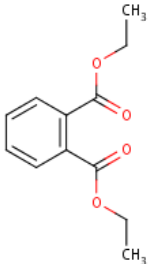
α -Farnesane (CAS 502-61-4)	
Chemical structure	
Molecular Formula:	C ₁₅ H ₂₄
Molecular Weight:	204,35g/mol
Threshold	-
Color/Form:	Oil
Odor	Green apple odor
Taste	Flavors and natural coatings of apples, pears and other fruits.
Boiling point	260°C

Taula 43. α -farnesane

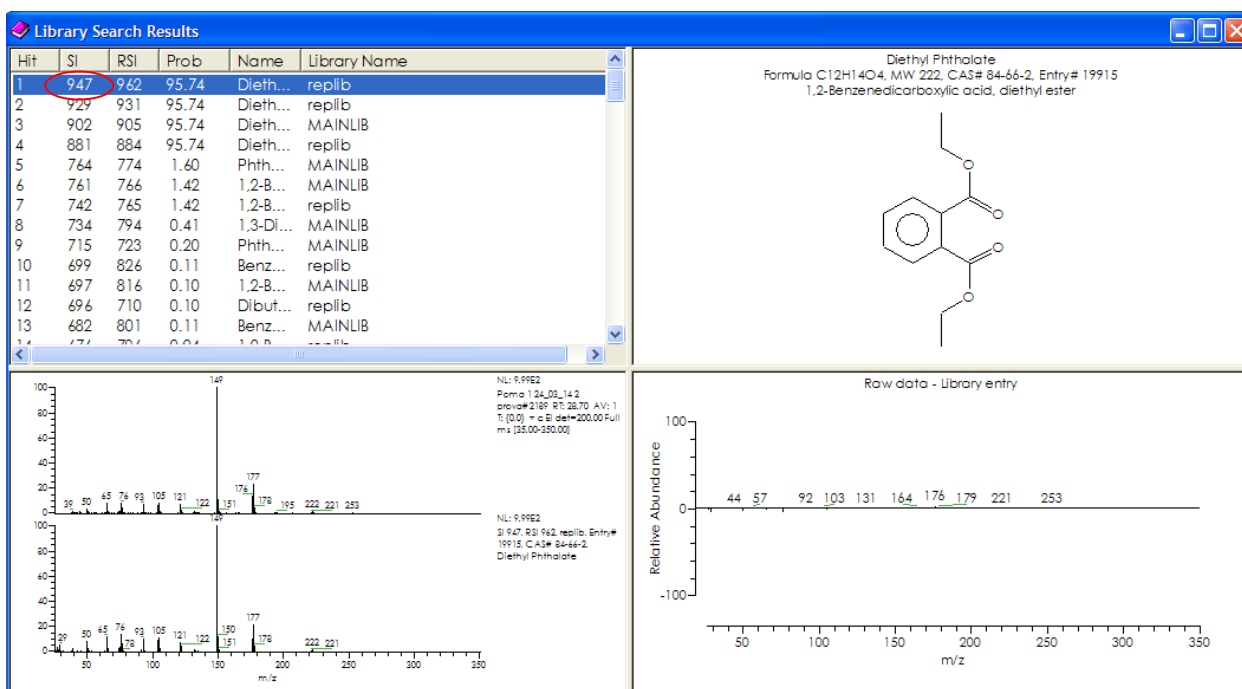


Imatge 79. Espectre de masses de α -farnesane

17. Diethylphtalate (CAS 84-66-2)

Diethyl phtalate (CAS 84-66-2)	
Chemical estructure	
Molecular Formula:	C ₁₂ H ₁₄ O ₄
Molecular Weight:	222,24 g/mol
Threshold	-
Color/Form:	Colorless oily liquid
Odor	Very slight, aromatic odor.
Taste	Bitter disagreeable taste
Boiling point	295°C
Vapor pressure	0,0021 mmHg at 25.00 °C

Taula 44. Diethylphtalate.



Imatge 80. Espectre de masses de diethylphtalate